

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto

Optoelektroniikan laboratorio

Sampsa Söderholm

**KVANTTIPISTEKERROSRAKENTEIDEN EPITAKTINEN
VALMISTUS**

12 -01- 1999
TKK Sähkö- ja
tietoliikennetekniikan kirjasto
Otekeari 5 A
02150 ESPOO
20500

Diplomi-insinöörin tutkintoa varten
tarkastettavaksi jätetty diplomityö.

Työn valvoja: prof. Turkka Tuomi

Työn ohjaaja: TkT Markku Sopanen

Espoo 7.12.1998

ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Optoelektroniikan laboratoriossa. Haluan kiittää lämpimästi työn valvojaa professori Turkka Tuomea. Suuret kiitokset haluan osoittaa työn ohjaajalle TkT Markku Sopaselle monista arvokkaista neuvoista. Kiitän myös koko Optoelektroniikan laboratorion henkilökuntaa, erityisesti tekniikan ylioppilas Juha Toivosta kannustuksesta.

Espoossa 7.12.1998

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Sampsa Söderholm', with a long horizontal flourish extending to the right.

Sampsa Söderholm

Tekijä:	Sampsa Söderholm		
Työn nimi:	Kvanttipistekerrosrakenteiden epitaktinen valmistus		
Päivämäärä:	7.12.1998	Sivumäärä:	54
Osasto:	Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto		
Professuuri:	Optoelektroniikka	Koodi:	S-104
Työn valvoja:	Professori Turkka Tuomi		
Työn ohjaaja:	Tekniikan tohtori Markku Sopanen		
<p>Diplomityössä valmistettiin epitaktisesti yksi-, kaksi- ja kolmikerroksisia peitettyjä saarekerakenteita. Yhteensä tehtiin Teknillisen korkeakoulun Optoelektroniikan laboratorion MOVPE-laitteella 16 näytettä, joissa GaAs-alustakiteen päälle kasvoi In_{0,5}Ga_{0,5}As-saarekekerroksia. Saarekekasvu tapahtui Stranski-Krastanow-kasvumoodissa. Kvanttimekaanisessa tarkastelussa kvanttipisteiksi kutsuttujen saarekkeiden peittämiseen käytettiin GaAs:a.</p> <p>Valmistettuja näytteitä viritettiin valolla. Näytteiden luminesenssispektrit mitattiin Optoelektroniikan laboratorion fotoluminesenssilaitteistolla. Saarekkeet luminoivat 1,00-1,15 eV:n alueella saarekkeiden koosta riippuen.</p> <p>Yksikerroksinen saarekerakenne valmistettiin vertailevan tutkimuksen lähtökohdaksi. Kaksikerroksisten rakenteiden optisia ominaisuuksia tutkittiin In_{0,5}Ga_{0,5}As-saarekekerrosten välissä olevan GaAs-välikerroksen paksuuden ja saarekekerrosten nimellisen kerrospaksuuden funktiona. Parhaiten luminoivassa kaksikerroksisessa näytteessä saarekekerrosten nimellinen paksuus oli 5 atomikerrosta ja GaAs-välikerroksen paksuus 7 nm.</p> <p>Suurimmat luminesenssin intensiteetit ja pienimmät puoliarvonleveydet mitattiin kolmikerroksisista rakenteista. Voimakkaimmin luminoi rakenne, jossa alimman, keskimmäisen ja ylimmän saarekekerroksen nimelliset paksuudet olivat 5, 5 ja 4 atomikerrosta. Pienin mitattu puoliarvonleveys oli 36 meV. Tämä mitattiin kolmikerroksisesta näytteestä, jossa jokaisen saarekekerroksen nimellinen paksuus oli 5 atomikerrosta ja välikerrosten paksuus 7 nm.</p>			
Avainsanat:	kvanttipiste, epitaksia, MOVPE, In _{0,5} Ga _{0,5} As-saarekkeet, saarekekerrosten pinoaminen, fotoluminesenssi.		

Author:	Sampsa Söderholm		
Title of thesis:	Epitaxial growth of stacked quantum dot structures		
Date:	7.12.1998	Pages:	54
Department:	Electrical and Communications Engineering		
Professorship:	Optoelectronics	Code:	S-104
Supervisor:	Professor Turkka Tuomi		
Instructor:	Dr. Tech. Markku Sopanen		
<p>Quantum dot structures with one, two and three layers were grown by metal organic vapor phase epitaxy with Stranski-Krastanov growth mode. Sixteen samples were grown by using the MOVPE device of Optoelectronics laboratory at Helsinki University of Technology. $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ islands were formed on the GaAs substrate. The islands were covered by GaAs cap layers.</p> <p>Samples were excited by light. The measured photoluminescence spectra showed intense luminescence from quantum dots near the energy of 1,1 eV, depending on the size of the islands.</p> <p>Optical properties of the stacked samples were compared with the ones measured from the sample with a single dot layer. The thickness of the GaAs layer between the InGaAs layers and the thickness of the upper InGaAs layer were altered and optical properties were measured from two times stacked structures. The best luminescence intensity was obtained when the nominal thickness of the InGaAs layers was 5 atomic layers and the GaAs layer between the InGaAs layers was 7 nm.</p> <p>The largest intensities and narrowest half widths were measured from three times stacked samples. The best luminescence intensity was obtained when the thicknesses of the lowermost, middle and the uppermost InGaAs layers were 5, 5 and 4 atomic layers. The narrowest half width measured was 36 meV. It was obtained when the InGaAs layers were 5 atomic layers thick and the GaAs layers between the InGaAs layers were 7 nm.</p>			
Key words:	quantum dot, epitaxy, MOVPE, $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ islands, stacking, photoluminescence.		

Sisällysluettelo

1. Johdanto	1
2. Puolijohdefysiikkaa ja kvanttipisteiden teoriaa	3
2.1 Puolijohdefysiikan perusteita	3
2.2 Kvanttipisteet ja niiden energiatilat	4
2.3 Jännitetyt kvanttipisteet	5
3. Epitaktinen valmistus	8
3.1 Epitaksia ja kasvumoodit	8
3.2 MOVPE	9
3.3 Näytteiden valmistusprosessi vaihe vaiheelta	12
4. Fotoluminesenssilaitteisto	16
5. Tulokset	19
5.1 Yksikerroksiset rakenteet	19
5.1.1 Taustaa rakenteiden parametreista	19
5.1.2 Valmistettu yksikerroksinen rakenne	20
5.2 Kaksikerroksiset rakenteet	23
5.2.1 GaAs-välikerroksen paksuus	25
5.2.1.1 Luminesenssipiikkien paikat	27
5.2.1.2 Luminesenssin intensiteetti	29
5.2.1.3 Luminesenssipiikkien puoliarvonleveydet	31
5.2.2 Ylemmän InGaAs-saarekekerroksen materiaalin määrä	32
5.2.2.1 Luminesenssipiikkien paikat	34
5.2.2.2 Luminesenssin intensiteetti	35
5.3 Kolmikerroksiset rakenteet	36
5.3.1 Luminesenssipiikkien paikat	40
5.3.2 Luminesenssin intensiteetti	41
5.3.3 Luminesenssipiikkien puoliarvonleveydet	43
5.3.4 Lämpötilasarja	44
6. Yhteenveto	49
7. Lähdeluettelo	51

1. Johdanto

Yksi viime vuosien kasvavista tutkimusalueista on ollut nanoteknologia, joka tutkii ilmiöitä, jotka tapahtuvat nanometrin suuruusluokkaan kuuluvissa rakenteissa. Tällaisia rakenteita ovat muun muassa puolijohteista rakennetut kerrosrakenteet, joita käytetään varsin yleisesti optoelektroniikan komponenteissa, kuten puolijohdelasereissa. TEKES:n ja Teknillisen korkeakoulun Optoelektroniikan laboratorion yhteistyöprojektissa tavoitteena on valmistaa kvanttipistelaser. Projekti kuuluu TEKES:n Nanoteknologia-ohjelmaan. Projektia varten tarvitaan runsaasti perustutkimustietoa kvanttipisteistä eli rakenteista, joissa varauksenkuljettajien liike on rajoitettu kolmessa dimensiossa.

Tässä diplomityössä tutkitaan monikerroksisten kvanttipisterakenteiden ominaisuuksia kvanttipistelaserin valmistusta silmällä pitäen. Tutkitut rakenteet ovat yksi-, kaksi- ja kolmikerroksisia GaAs:lla peitettyjä $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -saarekerakenteita, jotka on valmistettu epitaktisesti puolieristävän GaAs-alustakiteen päälle. Saarekkeiden kasvuedellytyksiä ovat sopiva hilavakioero alustakerroksen ja epitaktisesti kasvaneen kerroksen välillä sekä tietyt ehdot, jotka liittyvät puolijohdekerrosten rajapintojen energieettisiin ominaisuuksiin.

Peitettyjen saarekerakenteiden erilaiset optiset ominaisuudet peittämättömiin rakenteisiin verrattuna johtuvat osittain erilaisesta jännityskentästä saarekemateriaalissa. Käytettäessä peittokerrosta jännityskenttä voidaan paremmin rajoittaa syntyneiden saarekkeiden kohdalle. Peitettyjen rakenteiden tutkimista pidetään tärkeänä sen vuoksi, että rakenteiden peittäminen on perusedellytys pyrittäessä käytännön komponenttisovelluksiin.

Näytteiden karakterisointiin käytetään tässä työssä fotoluminesenssimenetelmää, jossa tutkitaan näytteen emittoiman valon spektriä, luminesenssispektriä. Luminesenssispektrejä tutkimalla saadaan arvokasta tietoa näytteen energia-aukosta ja energiatiloista sekä emittoituneen valon suhteellisesta intensiteetistä verrattuna muihin vastaaviin näytteisiin.

Diplomityön luku 2 esittelee puolijohdefysiikan perusteita ja kvanttipisteet yleisellä tasolla. Luvussa 3 käsitellään epitaktisen kasvun ja näytteiden valmistamiseen käytetyn MOVPE-menetelmän perusteita sekä näytteiden valmistusprosessi kokonaisuudessaan. Luku 4 esittelee fotoluminesenssin mittauslaitteiston. Mittaustulokset analysoidaan luvussa 5.

2. Puolijohdefysiikkaa ja kvanttipisteiden teoriaa

2.1 Puolijohdefysiikan perusteita

Kiinteän aineen atomit sijaitsevat kidehilassa tarkkaan määrätyissä pisteissä, hilapisteissä. Periodisen kidehilan voidaan ajatella muodostuvan yksikkökopeista, jotka toistuvat koko kiteen läpi. Yksikkökopin särmän pituutta nimitetään hilavakioksi.

Energiavyö rakenne määrää sallitut energiatilat kiinteässä aineessa. Puolijohteet ovat aineita, joiden energiavyörakenteessa esiintyy energia-aukko eli kielletty energiaväli, jossa ei ole yhtään sallittua energiatilaa puhtaassa puolijohteessa. Energia-aukon alapuolella sijaitsevaa vyötä nimitetään valenssivyöksi ja yläpuolella sijaitsevaa vyötä johtavuusvyöksi. Johtavuus- ja valenssivyöiden vapaat varauksenkuljettajat (elektronit ja aukot) määräävät hyvin pitkälti puolijohteen sähkön- ja lämmönjohtavuusominaisuudet.

Suuri osa optoelektronisten puolijohdekomponenttien toiminnasta perustuu elektroniaukkoparin luomiseen eli generaatioon ja elektroniaukkoparin häviämiseen eli rekombinaatioon. Jos elektroniaukkopari on luotu virittämällä puolijohdetta alun perin valolla, nimitetään rekombinaatioprosessissa valon emissiota fotoluminesenssiksi. Valon emission kannalta on tärkeää, että puolijohteella on suora energia-aukko. Tämä tarkoittaa sitä, että aaltovektoriavaruudessa johtavuusvyön minimikohta on valenssivyön maksimikohdan kohdalla [1].

Tässä diplomityössä käytetyt materiaalit ovat kaikki suoran energia-aukon III-V-puolijohteita, jotka muodostuvat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän III- ja V-ryhmän alkuaineista. Alustakiteenä ja peittokerroksena käytetyn GaAs:n hilavakio on 5,65325 Å. Saarekemateriaalina käytettiin kolmiyhdistettä $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$. Kolmiyhdisteen $A_xB_{1-x}C$, joka on valmistettu yhdistämällä x osaa yhdistepuolijohdetta AC ja $1-x$ osaa yhdistepuolijohdetta BC , hilavakio a voidaan määrittää Vegardin laista

$$a_{A_xB_{1-x}C} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} ,$$

missä a_{AC} on yhdistepuolijohteen AC hilavakio ja a_{BC} yhdistepuolijohteen BC hilavakio [2].

InAs:n hilavakion tiedetään olevan 6,058 Å, joten $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$:n hilavakioksi saadaan 5,856 Å.

2.2 Kvanttipisteet ja niiden energiatilat

Kun valmistettujen puolijohderakenteiden dimensiot ovat nanometrin suuruusluokassa, alkavat kvanttimekaniikan lainalaisuudet vallita ja suureet alkavat kvantittua.

Kvanttirakenteet luokitellaan sen mukaan, kuinka monessa dimensiossa varauksenkuljettajien liikettä on rajoitettu. Jos liikettä ei ole rajoitettu ollenkaan, ei diskreettejä kvantittuneita tiloja synny ollenkaan. Kvanttikaivon tapauksessa varauksenkuljettajien liike on rajoitettu yhdessä dimensiossa ja kvanttilangan tapauksessa kahdessa dimensiossa. Kvanttipisteen tapauksessa liikettä rajoitetaan kaikissa kolmessa paikka-avaruuden suunnassa. Käytännössä liikettä rajoittava tekijä on usein potentiaalivalli, joka syntyy kahden eri materiaalin väliselle rajapinnalle.

Tärkeä näkökohta liikkeen rajoittamisessa on se, että elektronien tilatiheysfunktion muoto on sitä kapeampi, mitä enemmän liikettä rajoitetaan [3]. Kvanttipisteille tilatiheysfunktio on deltafunktio, mistä seuraa hyviä ominaisuuksia kvanttipistelaserin toiminnan kannalta. Näitä ovat suuri vahvistuskerroin, pieni laseroinnin kynnysvirta ja pieni lämpötilariippuvuus.

Äärettömillä potentiaalivalleilla rajoitetun suorakulmaisen särmiön muotoisen potentiaalilaatikon kvantittuneet energiatilat voidaan laskea yhtälöstä

$$E_{l,m,n} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{l^2}{w_x^2} + \frac{m^2}{w_y^2} + \frac{n^2}{w_z^2} \right).$$

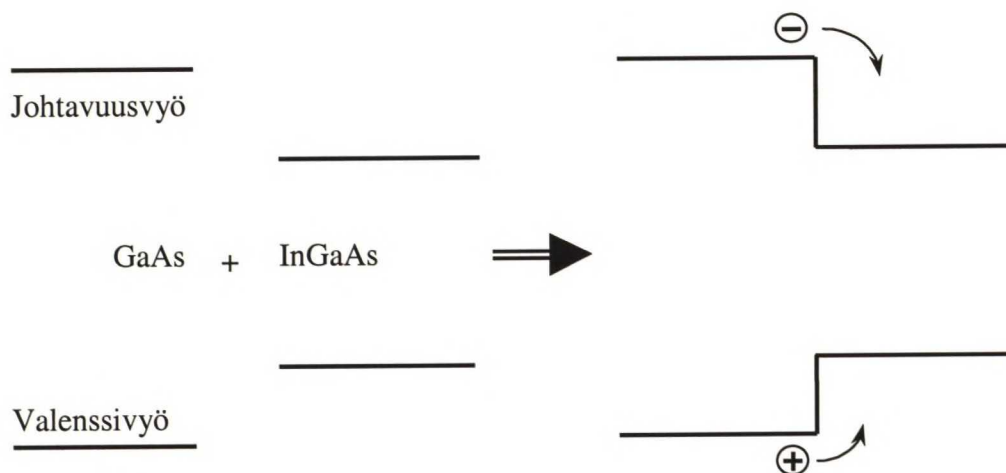
Yhtälössä $E_{l,m,n}$ on kvanttilukujen l , m ja n määräämän kvantittuneen energiatilan energia mitattuna johtavuusvyön (tai valenssivyön) reunasta, \hbar on Planckin vakio ja m^* elektronin (tai aukon) efektiivinen massa. Parametrit w_x , w_y ja w_z ovat laatikon mitat x -, y - ja z -suunnissa [4].

Yhtälöä voi käyttää tässä työssä valmistettujen kvanttipisteiden koon karkeaan approksimointiin, vaikka yhtälössä ei ole otettu huomioon saarekkeiden muotoa eikä jännityksiä.

$\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$:n energia-aukon suuruus matalissa lämpötiloissa on noin 870 meV ja elektronien efektiivinen massa on noin $0,04 \cdot m_0$, missä m_0 on elektronin lepomassa [5]. Jos rekombinaatioprosessissa vapautuu energiaa noin 1,1 eV:n verran, kuten tullaan huomaamaan kvanttipisteiden osalta tämän työn luvussa 5, saadaan yksittäisen kvanttipisteen alimman kvantittuneen tilan energiaksi noin 230 meV johtavuusvyön reunasta mitattuna. (Kvantittuminen valenssivyössä on niin vähäistä, että se jätetään tässä tarkastelussa kokonaan huomioimatta.) Olettaen kvanttipisteen x - ja y -suuntaiset pituudet w_x ja w_y merkittävästi kvanttipisteen korkeutta w_z suuremmiksi voidaan yllä olevasta yhtälöstä laskea kvanttipisteen korkeudelle karkea approksimaatio $w_z \approx 6$ nm. Luvussa 5 yksittäisten kvanttipisteiden keskimääräiselle korkeudelle tullaan esittämään atomivoimamikroskooppimittauksiin perustuva arvio 10 nm.

2.3 Jännitetyt kvanttipisteet

Heteroliitokset ovat kahden eri puolijohteen välisiä liitoksia. GaAs/InGaAs-rakenteella on ns. tyypin I heteroliitos [6, 7]. Tyypin I heteroliitosta on havainnollistettu kuvassa 1. Siinä InGaAs:n johtavuusvyö on energia-asteikolla alempana ja valenssivyö ylempänä kuin GaAs:n vastaavat energiavyöt. Tällöin sekä elektronit että aukot pyrkivät siirtymään GaAs:sta InGaAs:n puolelle energian minimointiperiaatteen mukaisesti.



Kuva 1. Tyypin I heteroliitoksen muodostuminen.

Jos puolijohteita ei ole hilasovitettu, eli jos puolijohteiden hilavakiot eivät ole yhtäsuuret, muodostuu kerroskasvatuksessa epikerrokseen jännityksiä, jotka saattavat olla alkusytitä viivamaisten pinnan suuntaisten kidevirheiden eli dislokaatioiden syntymiselle. Dislokaatioita alkaa syntyä kasvaneen epikerroksen ylitettyä kriittisen paksuuden. Karkea arvio kerroksen kriittiselle paksuudelle h_C pienillä suhteellisen venymän ε arvoilla on

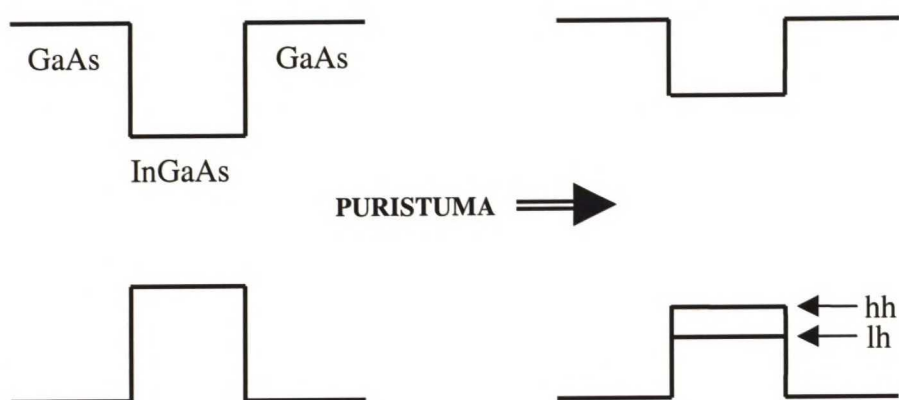
$$h_C = \frac{a_E}{2|\varepsilon|} ,$$

missä a_E on epitaktisesti kasvaneen kerroksen hilavakio jännityksettömässä tilassa [8]. Tässä työssä GaAs-alustan päälle kasvaneelle $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$:lle $|\varepsilon| = 3,5 \%$ ja $a_E = 0,59 \text{ nm}$, jolloin kriittiselle paksuudelle saadaan karkea arvio $h_C = 8 \text{ nm}$.

Joissakin tapauksissa alustan ja epikerrosten hilavakioiden poiketessa toisistaan alkaa epikerrokseen kasvaa ennen dislokaatioiden muodostumista saarekkeita. Tällöin pintaan tulevien yksittäisten atomien on energian minimointiperiaatteen mukaisesti edullisinta kasvaa saarekkeiksi. Saarekekasvu alkaa, kun kasvanut epikerros ylittää saarekekasvun kriittisen paksuuden. GaAs/ $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -rakenteelle saarekekasvun kriittisen paksuuden on havaittu kokeellisesti olevan noin 4,5 atomikerrosta eli 13 \AA

(= 1,3 nm), joka on selvästi pienempi kuin arvio dislokaatioiden muodostumisen kriittiselle paksuudelle (8 nm).

Saarekemateriaalina toimiva InGaAs puristuu aineiden rajapinnalla GaAs:n hilavakioon. Puristusjännitys, tai täsmällisemmin hilavakioerosta johtuva rajapinnan suuntainen puristuma ja pintaa vastaan kohtisuora venymä, suurentaa InGaAs:n energia-aukkoa. Valenssivyön raskaiden ja kevyiden aukkojen vyöt erottuvat toisistaan puristuman vaikutuksesta (kuva 2) [8].



Kuva 2. Puristuman vaikutus puolijohteen energia-aukkoon.

3. Epitaktinen valmistus

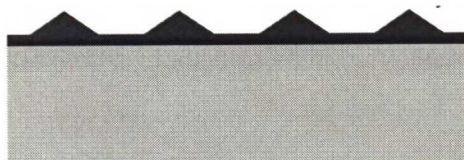
3.1 Epitaksia ja kasvumoodit

Epitaksia on kerroksellista kiteen kasvattamista. Siinä alustakerroksen kiderakenne kopioituu alustan päälle kasvaviin kerroksiin hallitusti. Epitaktisilla kiteenkasvattamismenetelmillä voidaan valmistaa hyvälaatuisia puolijohdekerroksia ja teräviä rajapintoja. Kasvaneen puolijohdekerroksen paksuuden hallinta on helppoa johtuen pienistä kasvunopeuksista. Esimerkiksi molekyylisuihkuepitaksiassa (MBE) ja kaasufaasiepitaksiassa (VPE) kasvunopeus on pienimmillään atomikerros sekunnissa ja nanometrin kokoisten kvanttirakenteiden valmistaminen on mahdollista.

Epitaktinen kasvu jaetaan yleensä kolmeen eri kasvutapaan eli kasvumoodiin: Frank-Van der Merwe, Stranski-Krastanow ja Volmer-Weber. Eri kasvumoodit [9] on esitelty kuvassa 3.



a) Frank - Van der Merve



b) Stranski - Krastanow



c) Volmer - Weber

Kuva 3. Epitaktisen kasvun kasvumoodit.

Frank-Van der Merwe -kasvumoodissa epikerros kasvaa tasomaisesti substraatin päälle kopioiden edellisen atomikerroksen rakenteen. Stranski-Krastanow -kasvumoodi on sellainen, että kasvun alkuvaiheessa kasvaa muutama tasomainen puolijohdekerros alustan päälle, mutta kun kerroksen paksuus ylittää saarekkeiden muodostumisen kriittisen paksuuden, alkaa saarekekasvu. Saarekkeet ovat kvanttirakenteita, joita kvanttimekaanisessa tarkastelussa nimitetään kvanttipisteiksi. Tasomaista kerrosta saarekkeiden alla nimitetään kastumiskerrokseksi. Volmer-Weber -kasvumoodissa saarekkeet alkavat kasvaa suoraan alustan päälle, eikä kastumiskerrosta muodostu.

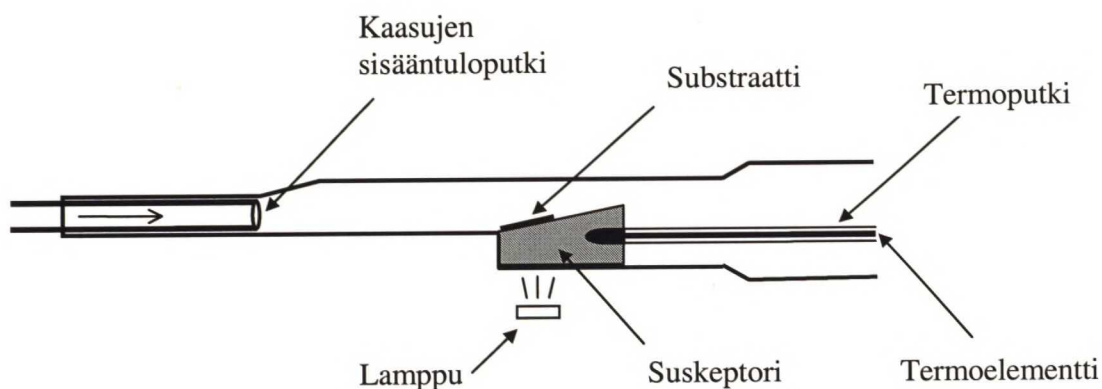
Tämän työn kannalta keskeisin kasvumoodi on Stranski-Krastanow, koska $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -saarekkeet kasvavat GaAs-alustan päälle tyypillisissä valmistusolosuhteissa tässä kasvumoodissa [6, 10].

3.2 MOVPE

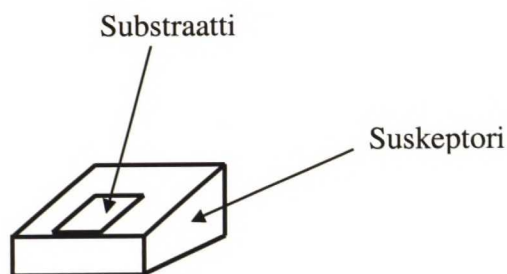
Tässä diplomityössä tutkittavat näytteet on valmistettu epitaktisesti Optoelektroniikan laboratorion MOVPE-laitteistolla [11]. MOVPE-tekniikka [12] sopiikin erinomaisesti kerrosrakenteiden kasvattamiseen, koska sillä voidaan valmistaa tarkkoja rajapintoja. Termi MOVPE on lyhenne englanninkielisistä sanoista *metal organic vapor phase epitaxy*. Nimensä mukaisesti MOVPE-menetelmässä käytetään lähdeaineina metallo-organisia aineita. Tässä työssä lähdeaineina käytettiin trimetyyligalliumia ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$), trimetyyli-indiumia ($(\text{CH}_3)_3\text{In}$) ja tertiääributyyliaarsiinia ($(\text{CH}_3)_3\text{CAsH}_2$).

MOVPE-menetelmässä kantajakaasuna toimiva vety ohjataan lähdeainesäiliöiden, bubblereiden, läpi, jolloin lähdeainetta saturoituu kantajakaasuun. Kaasut ohjataan kvartsista valmistettuun reaktoriin (kuva 4). Lähdeaineet hajoavat korkeassa lämpötilassa arseeniksi, galliumiksi ja indiumiksi sekä muiksi sivutuotteiksi. Alustakide eli substraatti makaa reaktorissa kallellaan grafiitista tehdyn alustan eli susseptorin päällä (kuva 5). Virratessaan reaktorissa lämmitetyn substraatin ohi kaasut reagoivat kiteen pinnan kanssa muodostaen sen päälle epikerroksia. Lämpötila-anturina käytettiin termoelementtiä, joka oli työnnetty termoputkeen susseptorin

sisälle. Reaktorin lämmittämiseen käytetään lämpölamppua, joka on sijoitettu suskeptorin alle.



Kuva 4. MOVPE-laitteen kasvureaktori.



Kuva 5. Alustakide eli substraatti grafiittisen alustan, suskeptorin päällä.

Lähdeaineiden hajoamisprosessi eli pyrolyysi on monimutkainen ja irreversiibeli prosessi [13, 14, 15]. Kasvulämpötila pyritään valitsemaan sellaiseksi, että lähdeaineiden hajoaminen olisi mahdollisimman täydellistä. Tyypillinen kasvulämpötila-alue on 400-700 °C materiaalista riippuen.

Kasvun nopeus ja laatu riippuvat useista tekijöistä, kuten pinnan ohittavien molekyylien vuosta, V- ja III-ryhmän aineiden osapaineista reaktorissa eli V/III-suhteesta sekä lämpötilasta ja reaktoriin joutuneista epäpuhtauksista.

Kasvunopeudelle r_g pätee lämpötila-alueella 500 - 800 °C melko tarkasti yhtälö

$$r_g = C_g \cdot \sqrt{\frac{v}{p_{reaktori}}} \cdot \Sigma p_{III} ,$$

missä C_g on verrannollisuuskerroin, v kaasun nopeus reaktorissa, $p_{reaktori}$ reaktorin paine ja Σp_{III} III-ryhmän alkuaineiden osapaineiden summa [12]. Kasvunopeuden yhtälöstä nähdään, että kasvunopeutta voidaan muuttaa III-ryhmän aineiden virtauksia säätämällä, koska kasvunopeus on verrannollinen III-ryhmän aineiden osapaineiden ja täten myös voiden summaan.

V-ryhmän aineiden atomit pyrkivät karkaamaan kiteen pinnalta huomattavasti herkemmin kuin III-ryhmän aineiden atomit. Tyypillisesti V-ryhmän aineiden atomeita tuodaankin kiteen pinnalle aina ylimäärä. V- ja III -ryhmän lähtöaineiden osapaineiden suhde eli V/III-suhde $R_{V/III}$ määritellään yhtälöllä

$$R_{V/III} = \frac{\Sigma p_V}{\Sigma p_{III}} ,$$

missä Σp_V on V-ryhmän aineiden ja Σp_{III} III-ryhmän aineiden osapaineiden summa [12]. Tässä diplomityössä GaAs:n kasvuprosessissa V/III suhde oli 25 ja $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$:n kasvuprosessissa 10.

Lähdeainesäiliön läpi kulkevan kaasuvirtauksen F_i ja kyseisen metallo-orgaanisen aineen osapaineen reaktorissa p_i yhdistää yhtälö

$$p_i = p_{reaktori} \cdot \frac{F_i}{F_{tot}} \cdot \frac{p_{i,höyry}}{p_{i,lähde}} ,$$

missä $p_{reaktori}$ on reaktorin paine, F_{tot} kokonaisvirtaus reaktorissa, $p_{i,höyry}$ metallo-orgaanisen aineen höyrynpaine lähteen lämpötilassa ja $p_{i,lähde}$ lähdeaineen paine lähdeainesäiliössä.

Käytännössä kasvunopeus laskettiin edellä olevista yhtälöistä koostetusta yhtälöstä

$$r_g = 0,545 \cdot \sum_i n_{i,vol} F_i ,$$

missä $n_{i,vol}$ on metallo-orgaanisen aineen i moolimäärä jaettuna tilavuudella ja F_i kaasuvirtaus lähteainesäiliön läpi.

3.3 Näytteiden valmistusprosessi vaihe vaiheelta

Tässä diplomityössä valmistetut näytteet olivat joko yksi, kaksi tai kolmekerroksisia peitettyjä kvanttipistekerrosrakenteita. Yhteensä valmistettiin 17 näytettä, joissa kerrosten määrää ja paksuutta vaihdeltiin. Kaikki valmistusvaiheet tapahtuivat TKK:n Mikroelektroniikkakeskuksen puhdastilassa Sähkötalo I:ssä Otaniemessä.

Näytteiden alustakiteenä eli substraattina käytettiin puolieristävää GaAs-kiekkoa, jonka pinta oli (100)-kidetason suuntainen ja halkaisija 50 mm. Kiekko lohkottiin alkuvaiheessa osiin, joiden leveys oli 9,5 mm. Lohkominen tapahtui vetämällä timanttikynällä pieni viilto kiekon reunan yli kiekon yläpinnalle ja painamalla sitten kuperalle muoviselle alustalle ylösalaisin käännetyn kiekon alapintaa kevyesti. Paloja käsiteltiin muovipinseteillä. Pilkotut palat puhdistettiin kemiallisesti kolmessa vaiheessa:

- 1) Puolijohdepalat asetettiin telineeseen, joka upotettiin asetonilla täytettyyn muoviseen mittalasiin. Paloja pidettiin ultraäänialtaassa yksi minuutti.
- 2) Teline siirrettiin toiseen mittalasiin, jossa oli isopropanolia siten, ettei puolijohdepalojen pinta päässyt kuivumaan siirtovaiheessa. Mittalasi siirrettiin ultraäänialtaaseen yhden minuutin ajaksi toista ultraäänikäsittelyä varten.
- 3) Teline siirrettiin astiaan, joka oli täytetty vedellä. Astia siirrettiin viideksi minuutiksi juoksevan deionisoidun veden (DI-vesi) alle. Vesihuuhtelun jälkeen palat

siirrettiin muovipinseteillä makaamaan puhdistilapaperin päälle ja puhallettiin kuiviksi typpipistoolilla.

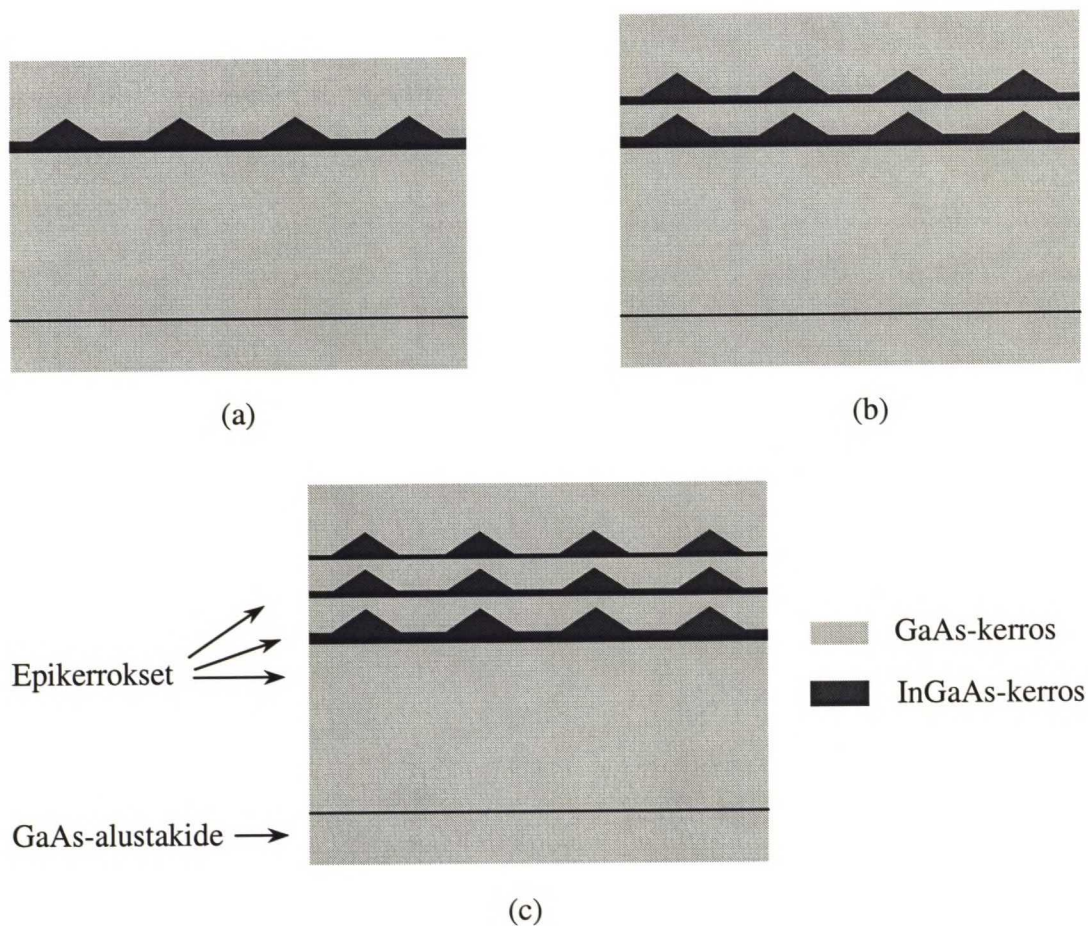
Edellä mainittujen puhdistusvaiheiden jälkeen palat siirrettiin MOVPE-laitteen sisäosiin latauslukon kautta. Latauslukko pumpattiin epäpuhtauksien poistamiseksi ilmattomaksi ja täytettiin typellä kolmasti ennen kuin palat siirrettiin käsinelaatikkoon. Sieltä ne siirrettiin grafiitista tehdyn alustan, suskeptorin päälle, joka vietiin kasvureaktoriin. Latauksen aikana reaktoriin ja käsinelaatikkoon virtasi suojakaasuna typpi.

Seuraavassa vaiheessa reaktorin kaasuvirtaus vaihdettiin vedyksi, joka toimi kantajakaasuna kasvuprosessissa. Reaktoriin imettiin aluksi tyhjöpumpulla tyhjiö (n. 2,0 torr) epäpuhtauksien poistamiseksi. Sen jälkeen reaktoriin palautettiin vetyvirtauksessa normaali ilmanpaine (n. 760 torr). Reaktorin kosteutta tutkittiin ohjaamalla reaktorista poistuva kaasuvirtaus kosteusmittarin läpi parin minuutin ajan. Kosteus oli normaalitilanteessa noin 0,01 ppm. Tämän jälkeen siirrettiin asteittain laitteiston hallinta ja ohjaus tietokoneelle ja aloitettiin varsinainen kasvuprosessi.

Kasvuprosessia ohjattiin tietokoneella laitevalmistajan Epitor-ohjelmaa käyttäen. Oksidin poistamiseksi pinnasta tehtiin kasvuohjelman alkuvaiheessa lämpökäsittely 700°C:ssa, joka kesti 300 sekuntia. Näistä ensimmäiset noin 100 sekuntia kuluivat lämpötilan nostamiseen tavoitelämpötilaan. Oksidin poiston jälkeen lämpötila laskettiin ja stabiloitiin 650°C:een ja valmistettiin 100 nm:n paksuinen GaAs-kerros alustakiteen päälle kasvunopeuden ollessa 4,2 Å/s ja V/III-suhteen 25. Tämän vaiheen tarkoituksena oli ennen kaikkea alustan tasoittaminen hyvälaatuisten epikerrosten kasvua varten.

Tämän jälkeen suskeptorin lämpötila stabiloitiin saarekkeiden kasvulämpötilaan 550°C. Kaikki loput kasvuprosessin vaiheet suoritettiin tässä lämpötilassa. Näytteestä riippuen valmistettiin yksi, kaksi tai kolme GaAs:lla peitettyä $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -saarekekerrosta (kuva 6) kasvunopeudella 2 ML/s, missä ML tarkoittaa atomikerrosta (engl. mono layer). Yhden atomikerroksen paksuus on tasan puoli hilavakiota. Saarekekasvussa V/III-suhteena oli 10. Aina saarekekerroksen valmistamisen jälkeen

näytteen pintaa huuhdeltiin 10 sekunnin ajan tertiääributyyliaarsiinilla saarekkeiden kokojakauman stabiloimiseksi, minkä jälkeen valmistettiin saarekkeiden päälle peittävä GaAs-kerros. Monikerrosrakenteissa saarekkeiden välisiä GaAs-kerroksia on tässä työssä nimitetty GaAs-välikerroksiksi. Koko rakenne peitettiin aina vielä 50 nm:n paksuisella GaAs-kerroksella. Kaikki kasvuvaiheet tapahtuivat normaali-ilmanpaineessa.



Kuva 6. Periaatekuva diplomityössä valmistetuista (a) yksi-, (b) kaksi- ja (c) kolmikerroksisista peitetyistä saarekerakenteista.

Kun haluttu rakenne oli valmis, annettiin lämpötilan laskea noin 380 asteeseen reaktorin ollessa TBAs-suojauksessa, jonka jälkeen kytkettiin TBAs-virtaus pois reaktorista ja annettiin reaktorin huuhtoutua viiden minuutin ajan vedyssä metallo-

orgaanisten aineiden huuhtelemiseksi pois. Koko kasvuprosessiin kului aikaa noin 25 minuuttia. Kaikille näytteille yhteiset epikerrosten kasvuun liittyvät parametrit on koottu taulukkoon 1.

Oksidin poisto				
Lämpötila [°C] 700	Aika [s] 300			
GaAs-epikerros alustan päällä				
Lämpötila [°C] 650	Aika [s] 240	Kasvunopeus [Å/s] 4,2	Paksuus [nm] 100	V/III-suhde 25
In _{0,5} Ga _{0,5} As-saarekekerrokset				
Lämpötila [°C] 550	Aika [s] 1,5 - 2,5 näytteestä riippuen	Kasvunopeus [ML/s] 2	Paksuus [ML] 3 - 5 näytteestä riippuen	V/III-suhde 10
Ennen peittämistä saarekkeita huuhdeltiin 10 s ajan TBAs:lla.				
Peittävät GaAs-kerrokset saarekekerrosten välissä (GaAs-välikerrokset)				
Lämpötila [°C] 550	Aika [s] 9,6 - 96,0 näytteestä riippuen	Kasvunopeus [Å/s] 4,2	Paksuus [nm] 4 - 40 näytteestä riippuen	V/III-suhde 25
GaAs-peittokerros koko rakenteen päällä				
Lämpötila [°C] 550	Aika [s] 120	Kasvunopeus [Å/s] 4,2	Paksuus [nm] 50	V/III-suhde 25

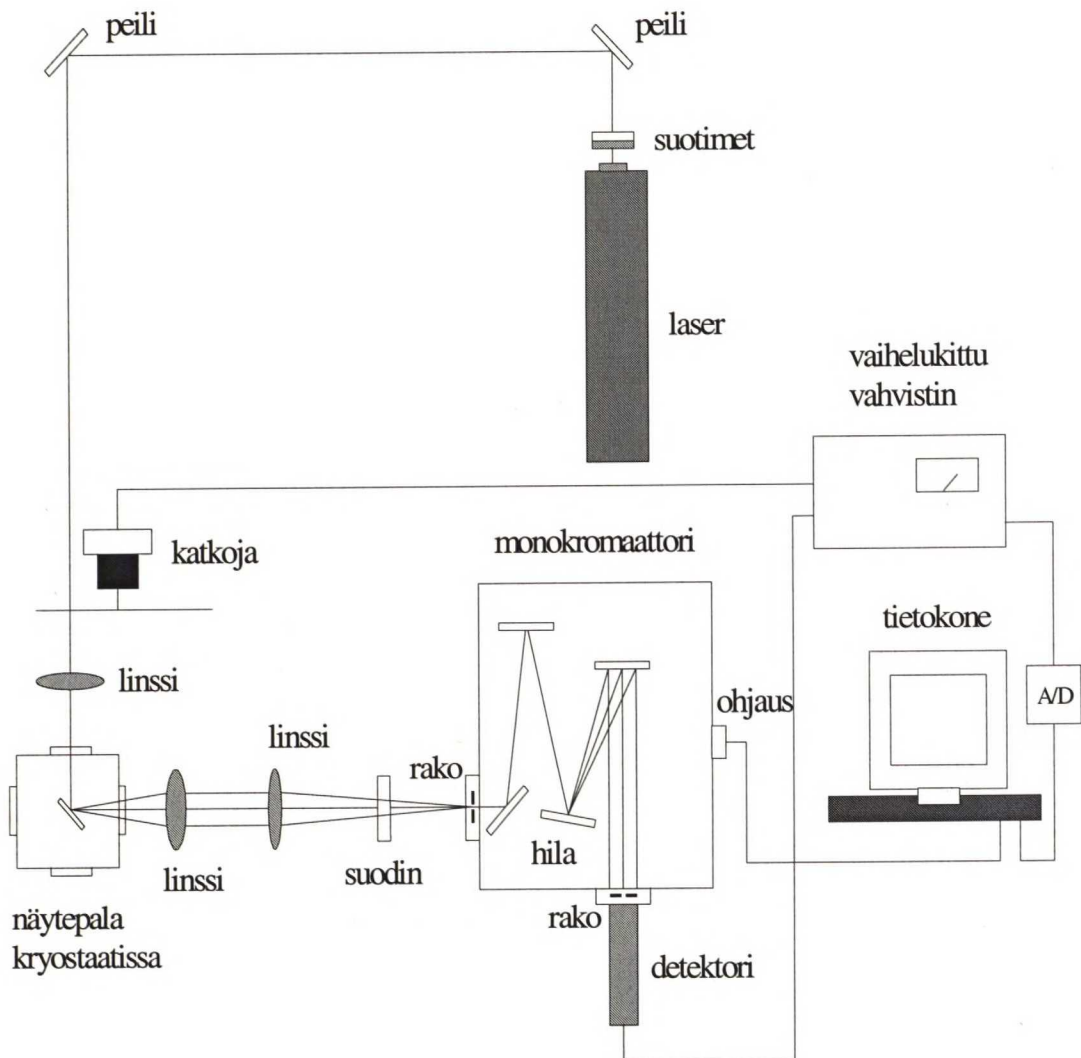
Taulukko 1. Epikerrosten kasvuun liittyvät parametrit (1 ML = 2,93 Å).

Valmistunut näyte vedettiin kasvuprosessin jälkeen reaktorista ja kuljetettiin hansikaslaatikon ja latauslukon kautta ulos MOVPE-laitteesta. Näytteen reuna-alueille vedettiin timanttikynällä reunaviivat. Palat lohkottiin timanttikynällä vielä neljään pienempään palaan mittauksia varten.

4. Fotoluminesenssilaitteisto

Näytteen fotoluminesenssin mittaaminen on menetelmä, jossa näytettä viritetään valolla ja tutkitaan näytteen emittoiman valon spektriä, luminesenssispektriä. Spektrejä tutkimalla saadaan tietoa näytteen energia-aukosta ja energiatiloista.

Seuraavaksi esitellään diplomityössä käytetty fotoluminesenssin mittauslaitteisto. Laitteiston perusversio on rakennettu vuonna 1989 ja se sijaitsee Optoelektroniikan laboratoriossa [16]. Mittauslaitteiston pääosat on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Fotoluminesenssin mittauslaitteisto.

Näytepalan virittämiseen käytettiin argonlaserista saatavia laserviivoja 488 nm:n ympäristössä. Näytteen valoviritystehona käytettiin tehoja 0,1 mW ja 10 mW mittauksesta riippuen. Laserin ulostuloteho oli kuitenkin 100 mW, joten valotehon vaimentamiseksi sopivaksi mittauksia varten asetettiin harmaasuotimia laserin ulostuloon.

Suodatettu laservalo ohjattiin peilien avulla katkojan läpi kohti näytettä, joka sijaitsi tyhjiössä kryostaatissa 13-14 K lämpötilassa. Katkojan taajuutta (274 Hz) käytettiin vaihelukitusvahvistimessa referenssitaajuutena. Ennen näytettä valo kulki vielä linssin läpi, joka kohdisti valon näytteeseen läpimitaltaan noin 0,15 mm:n alueelle.

Näytteen luminoima valo koottiin kuperalla linssillä yhdensuuntaiseksi valokimpuksi, joka kohdistettiin toisella linssillä monokromaattorin sisäänmenoaukkoon. Ennen sisäänmenoa valosta poistettiin vielä suotimella laserin aallonpituudet. Monokromaattorin sisäänmenoaukon leveyttä voitiin säätää, jolloin voitiin optimoida resoluutio ja sisälle monokromaattoriin menevä intensiteetti.

Monokromaattorin ulostuloon oli kytketty detektori, joka muutti optisen signaalin sähköiseksi. Tämän diplomityön mittauksissa käytettiin germaniumdetektoria, joka oli jäädytetty toiminnan stabiilisuuden varmistamiseksi nestemäisellä typellä. Sähköinen signaali johdettiin vaihelukittuun vahvistimeen, jossa signaalista vahvistettiin ainoastaan referenssitaajuutta vastaavat taajuuskomponentit. Tällä järjestelyllä voitiin nostaa signaalikohinasuhdetta. Vaihelukitusta vahvistimesta signaali johdettiin häiriöjännitepiikkien poistajan (ns. myoninpoistajan) ja A/D-muuntimen kautta tietokoneelle. Tietokone ohjasi moottoria, joka siirsi monokromaattorin hilaa, keräsi muistiin mittausdatan sekä piirsi luminesenssin intensiteetin aallonpituusriippuvuuden eli spektrin.

Fotoluminesenssin mittaaminen on luonteeltaan kvalitatiivinen mittausmenetelmä. Mittauksissa käytetyn germaniumdetektorin herkkyys ei ole vakio tutkittavalla aallonpituuskaistalla 800 – 1300 nm. Esimerkiksi herkkyys 1200 nm:n kohdalla on teoriassa jopa viisinkertainen 900 nm:n kohtaan verrattuna. Myös monokromaattori ja muu mittausoptiikka käyttäytyvät aallonpituusriippuvasti, joten mitattuja spektrejä

kannattaa tutkia kriittisesti varsinkin, jos halutaan verrata fotoluminesenssin intensiteettejä aallonpituusalueilla, jotka poikkeavat toisistaan huomattavasti. Spektrien korjaamisen käytettäviä menetelmiä on selostanut TkT Kari Hjelt lisensiaatintyössään [17].

Monokromaattorin sisäänmenossa ja ulostulossa sijaitsevien rakojen vaikutus tutkittavan näytteen intensiteettiin ja resoluutioon on myös otettava huomioon. Rakojen vaikutus intensiteettiin on neliöllinen, eli jos rakoja suurennetaan kaksinkertaisiksi alkuperäisestä mitastaan, kasvaa detektorille tuleva intensiteetti nelinkertaiseksi. Samalla kuitenkin resoluutio heikkenee. Tavoitteena on varmistaa riittävä intensiteetti detektorille niin, että heikkeneminen resoluutiossa on mahdollisimman vähäistä.

5. Tulokset

Tulososa on jaettu kolmeen osaan, joista ensimmäinen käsittelee taustaa rakenteiden parametreista sekä kalibroititarkoituksiin valmistetun peitetyn yksikerroksisen saarekerakenteen. Toisessa osassa käsitellään tässä työssä valmistetut kaksikerroksiset rakenteet ja kolmannessa osassa valmistetut kolmikerrosrakenteet. Tavoitteena oli löytää valmistetuista rakenteista laseria varten optimaalinen rakenne. Rakenteita arvioitiin näytteen emittoiman valon eli luminesenssin perusteella.

5.1 Yksikerroksiset rakenteet

5.1.1 Taustaa rakenteiden parametreista

Kerrotaan seuraavaksi hieman taustaa rakenteeseen liittyvien parametrien ja luvussa 3 esitettyjen kasvuparametrien valintaan liittyen. Parametrien valinta perustuu viime vuosien tutkimukseen ja tietämykseen Optoelektroniikan laboratoriossa. Tärkeimpinä valintakriteereinä pidettiin havaintoja, jotka DI Tarja Korkala on esittänyt diplomityössään [18]. Korkala valmisti kesällä 1997 peitettyjä yksikerroksisia $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -saarekerakenteita, joiden optisten ominaisuuksien arviointiin osallistuin mittaamalla näytteiden fotoluminesenssispektrit [19]. Optimoinnin kohteena olivat loppuvaiheessa lähinnä kolme parametria: saarekemateriaalin nimellinen kerrospaksuus (materiaalin määrä) ja kasvunopeus sekä saarekkeiden TBAs-huuhtelun kesto.

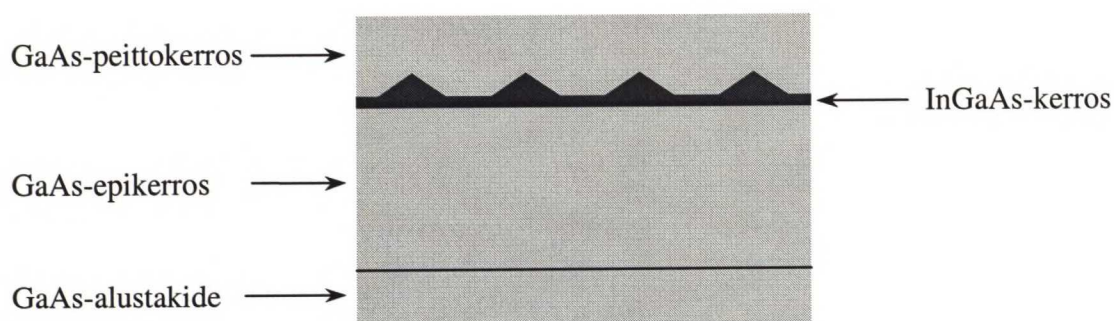
InGaAs -saarekemateriaalin nimellinen kerrospaksuus oli näytteestä riippuen 4,5 - 6,0 atomikerrosta (ML). Saarekkeiden koon havaittiin kasvavan kerrospaksuuden funktiona. Suurin intensiteetti havaittiin kerrospaksuudella 5 ML, minkä takia tässä työssä valmistetuille näytteille on käytetty alimmalle saarekekerrokselle nimellistä paksuutta 5 ML. Kriittinen paksuus GaAs :n päälle kasvatetulle $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$:lle on vähän yli 4 atomikerrosta, joten haluttiin myös pieni varmuusmarginaali sille, että saarekkeita ylipäättään muodostuisi.

Kasvunopeuksista 1 ML/s:n havaittiin olevan liian alhainen, koska tällä kasvunopeudella saareketiheys ja täten myös luminesenssin intensiteetti oli pieni. Nostettaessa kasvunopeutta havaittiin, että saarekkeiden tiheys ja koko kasvoi kasvunopeuden funktiona. Mutta myös kastumiskerroksen suhteellinen osuus intensiteetistä suureni kasvunopeuden suuretessa, joten kasvunopeutta ei kannattanut kuitenkaan rajattomasti nostaa. Tässä työssä valmistettujen saarekkeiden kasvunopeudeksi valittiin optimiarvo 2 ML/s.

Saarekkeiden huuhtelu TBAs:lla kesti näytteestä riippuen 1 - 30 sekuntia. Huomattiin, että kastumiskerroksen suhteellinen osuus intensiteetistä pieneni, kun huuhtelu-aika kasvoi. Tämä johtui siitä, että pitkällä huuhteluajalla saarekkeet olivat ehtineet stabiloitua paremmin kuin lyhyellä huuhteluajalla. Tällöin niihin oli kasautunut myös runsaasti materiaalia saarekkeita ympäröivästä kastumiskerroksesta. Kun huuhtelu-aika oli 1 sekunti, nähtiin selvästi, että saarekkeet eivät olleet vielä ehtineet muodostua tasakoosteisiksi, sillä perustilan ja viritettyjen tilojen piikkejä ei pystynyt erottamaan spektreistä. Huuhteluajalla 5 sekuntia saarekkeet olivat jo ehtineet muodostua tasakoosteisiksi, mutta kastumiskerroksen osuus intensiteetistä oli vielä huomattava. Tämän työn kasvuohjelmissa huuhtelu-aikana päätettiin käyttää 10 sekuntia, jolloin kastumiskerroksen suhteellisen osuuden intensiteetistä arvioitiin pienentyneen riittävästi.

5.1.2 Valmistettu yksikerroksinen rakenne

Tässä työssä valmistettiin tutkimuksen lähtökohdaksi yksi yksikerroksinen saarekerakenne. Valmistetun näytteen rakenne ja rakenteeseen liittyvät parametrit on esitetty kuvassa 8 ja taulukossa 2. Kasvuprosessiin liittyvät parametrit löytyvät luvun 3 taulukosta 1.



Kuva 8. Valmistettu yksikerroksinen peitetty saarekerakenne.

Näyte	GaAs-epikerros d_B [nm]	InGaAs-kerros b_I [ML]	GaAs-peittokerros d_C [nm]
A	100	5	50

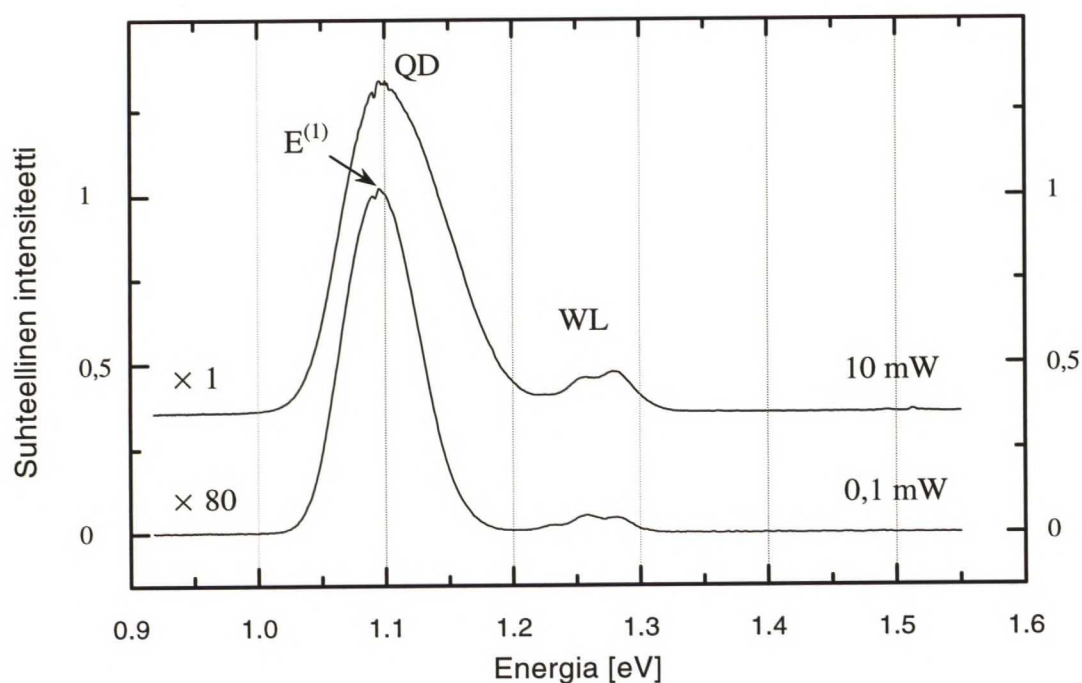
Taulukko 2. Yksikerroksisen rakenteen keskeiset parametrit.

Syntyneiden saarekkeiden mittoja arvioidessa tukeudutaan Optoelektroniikan laboratoriossa vastaavilla parametreilla valmistettujen saarekkeiden atomivoimamikroskooppikuviin [18] (engl. atomic force microscope, AFM). Tässä työssä valmistettujen yksikerroksisten saarekkeiden korkeudeksi arvioidaan noin 10 nm, leveydeksi 50 nm ja tiheydeksi 10^{10} cm^{-2} . Vaikka saarekekerroksen nimellinen kerrospaksuus on vain 5 atomikerrosta (1,5 nm), on saarekkeiden seitsemänkertainenkin korkeus ymmärrettävissä, koska myös kastumiskerroksen materiaalia kasautuu saarekkeisiin [20].

Näytteen fotoluminesenssispektrit on esitetty kuvassa 9. Alempi käyrä on mitattu viritysteholla 0,1 mW ja ylempi viritysteholla 10 mW. Alempaa käyrää on suurennettu kertoimella 80. Näytteen viritystehon kasvattaminen 100-kertaiseksi nostaa siis myös luminesenssin intensiteetin likimain 100-kertaiseksi.

Leveä maksimi 1,1 eV:n kohdalla ($E^{(1)} = 1,096$ eV) tulee kvanttipisteissä (engl. quantum dot, QD) ja matalat piikit 1,3 eV:n kohdalla kastumiskerroksessa (engl. wetting layer, WL) tapahtuvista säteilevistä transitoista. Kastumiskerroksen kohdalla esiintyvät pari erillistä piikkiä johtuvat todennäköisesti kastumiskerroksen paksuusvaihteluista.

Saarekepiikin integroiduksi intensiteetiksi mitattiin vertailuluku 65, jota tullaan myöhemmin vertaamaan monikerroksisten näytteiden intensiteettien vertailulukuihin.



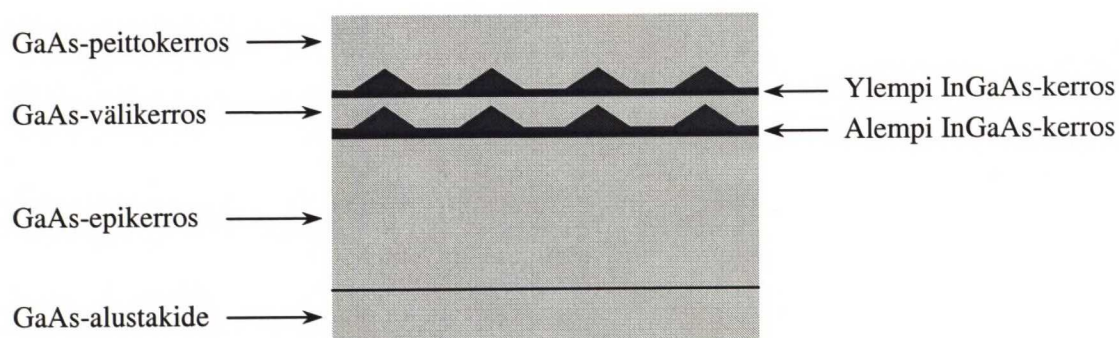
Kuva 9. Yksikerroksisen peitetyn saarekerakenteen fotoluminesenssispektrit. Ylempi spektri on mitattu viritysteholla 10 mW, alempi teholla 0,1 mW.

Saarekepiikkien puoliarvonleveyksiksi mitattiin 66,5 meV (0,1 mW) ja 92,6 meV (10 mW). Puoliarvonleveyden kasvaminen viritystehoa nostettaessa johtuu viritettyjen tilojen piikkien ilmentymisestä spektriin viritystehoa nostettaessa.

5.2. Kaksikerroksiset rakenteet

Tässä luvussa esitellään valmistetut kaksikerroksiset peitetyt InGaAs-saarekerakenteet. Kaksikerrosrakenteiden poikkileikkaus on esitetty kuvassa 10. Lähtökohtana kaksikerroksisten rakenteiden valmistamisessa oli sopivan rakenteen etsiminen kolmikerroksisten rakenteiden pohjaksi.

Yhteensä valmistettiin MOVPE-tekniikalla 11 näytettä, joissa vaihdeltiin GaAs-välikerroksen paksuutta sekä materiaalin määrää saarekekerroksissa. Valmistettujen näytteiden rakenneparametrit on esitetty taulukossa 3. Kasvuun liittyvät parametrit on esitetty taulukossa 1 luvussa 3.

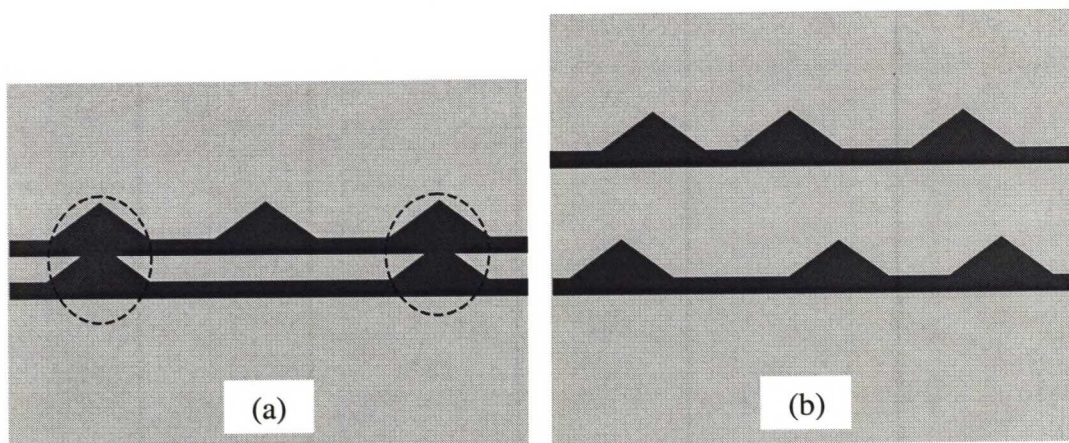


Kuva 10. Poikkileikkauskuvaa valmistettujen kaksikerroksisten näytteiden rakenteesta.

Saarekkeiden korkeus on kokoluokassa 10 nm [18], joten GaAs-välikerroksen ollessa ohut (4 - 16 nm) saarekkeet eivät mahdollisesti peity kokonaan GaAs:lla. Tällöin alempaan ja ylempään kerrokseen kasvaneet saarekkeet muodostavat yhdessä suurempia saarekkeita, joiden energiatilat ovat pienempien saarekkeiden energiatiloja alhaisemmat. Ylempään kerrokseen voi muodostua myös ylimääräisiä pieniä saarekkeita, jos materiaalia on riittävästi (kuva 11), sillä on havaittu [21], että pinotuissa rakenteissa ylemmissä saarekekerroksissa kriittinen paksuus saarekkeiden muodostumiselle pienenee. Peittokerroksen ollessa paksu (20 - 40 nm) saarekkeet ovat erillisiä eri kerroksissa.

Näyte	GaAs- epikerros d_B [nm]	Alempi InGaAs-kerros b_1 [ML]	GaAs- välikerros d_1 [nm]	Ylempi InGaAs-kerros b_2 [ML]	GaAs- peittokerros d_C [nm]
B	100	5	4	5	50
C	100	5	7	5	50
D	100	5	10	5	50
E	100	5	13	5	50
F	100	5	16	5	50
G	100	5	20	5	50
H	100	5	30	5	50
J	100	5	40	5	50
K	100	4	10	4	50
L	100	5	10	4	50
M	100	5	10	3	50

Taulukko 3. Kaksikerrosrakenteiden keskeiset parametrit.



Kuva 11. Ohut peittokerros (a): pieniä ja suuria saarekkeitä. Paksu peittokerros (b): pieniä saarekkeitä kahdessa erillisessä saarekekerroksessa.

Saarekkeiden paikka ylemmässä kerroksessa riippuu alemman kerroksen saarekkeiden luoman jännityskentän ulottumisesta ylempään kerrokseen [22]. Jos jännityskenttä ei ulotu merkittävästi ylempään kerrokseen, saarekkeet kasvavat satunnaisesti. Mutta, jos jännityskenttä ulottuu voimakkaana ylempään kerrokseen, saarekkeet kasvavat energiasyistä alemman kerroksen saarekkeiden päälle.

Kaksi- ja useampikerroksisia näytteitä on koko maailmassa tutkittu melko vähän. Tutkimustyötä on kuitenkin harjoitettu ainakin Ruotsissa [21], Venäjällä [23, 24], Saksassa [22, 25 - 28] ja Japanissa [29].

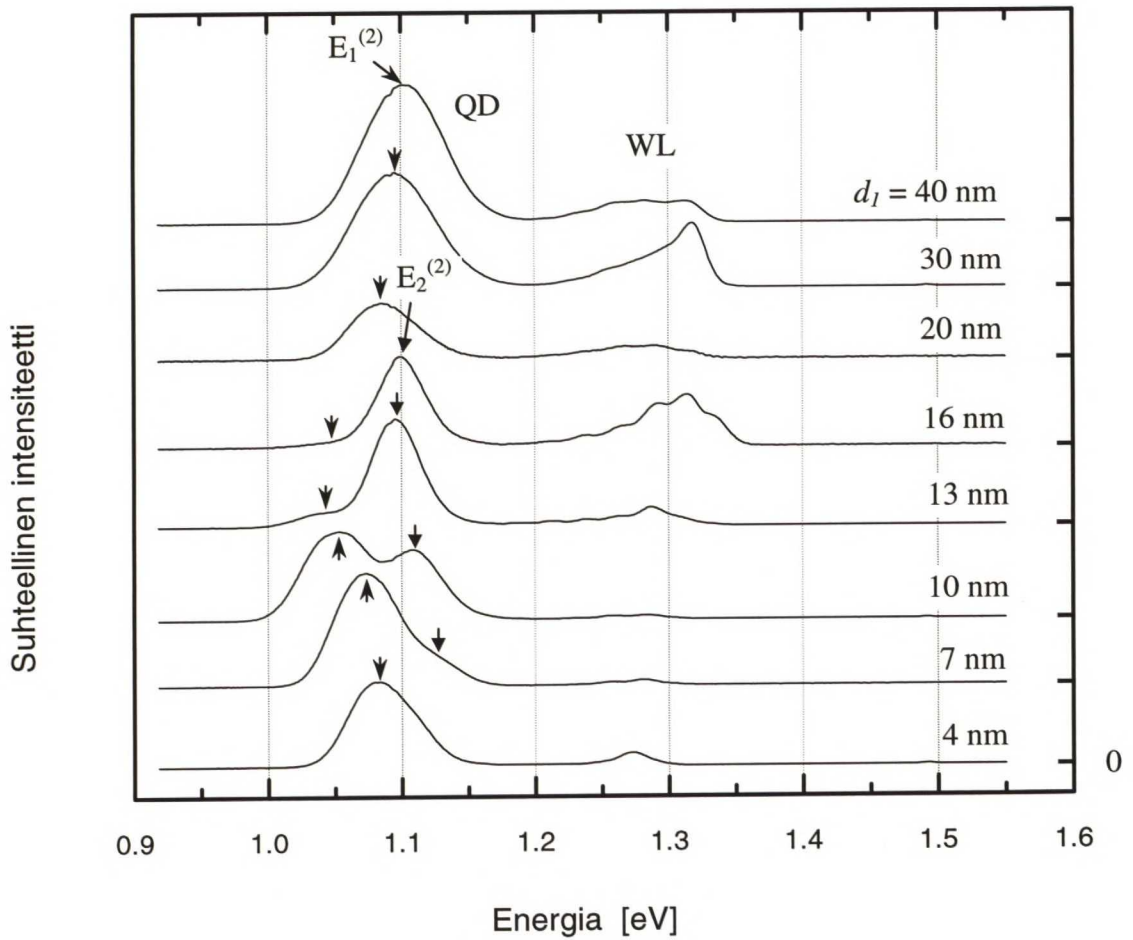
Tutkitaan seuraavaksi GaAs-välikerroksen paksuuden ja saarekekerrosten materiaalin määrän vaikutusta näytteiden optisiin ominaisuuksiin.

5.2.1 GaAs-välikerroksen paksuus

Kaksikerroksisten rakenteiden fotoluminesenssispektrit saarekekerrosten välissä oleva GaAs-kerroksen paksuus parametrina, on esitetty kuvissa 12 ja 13.

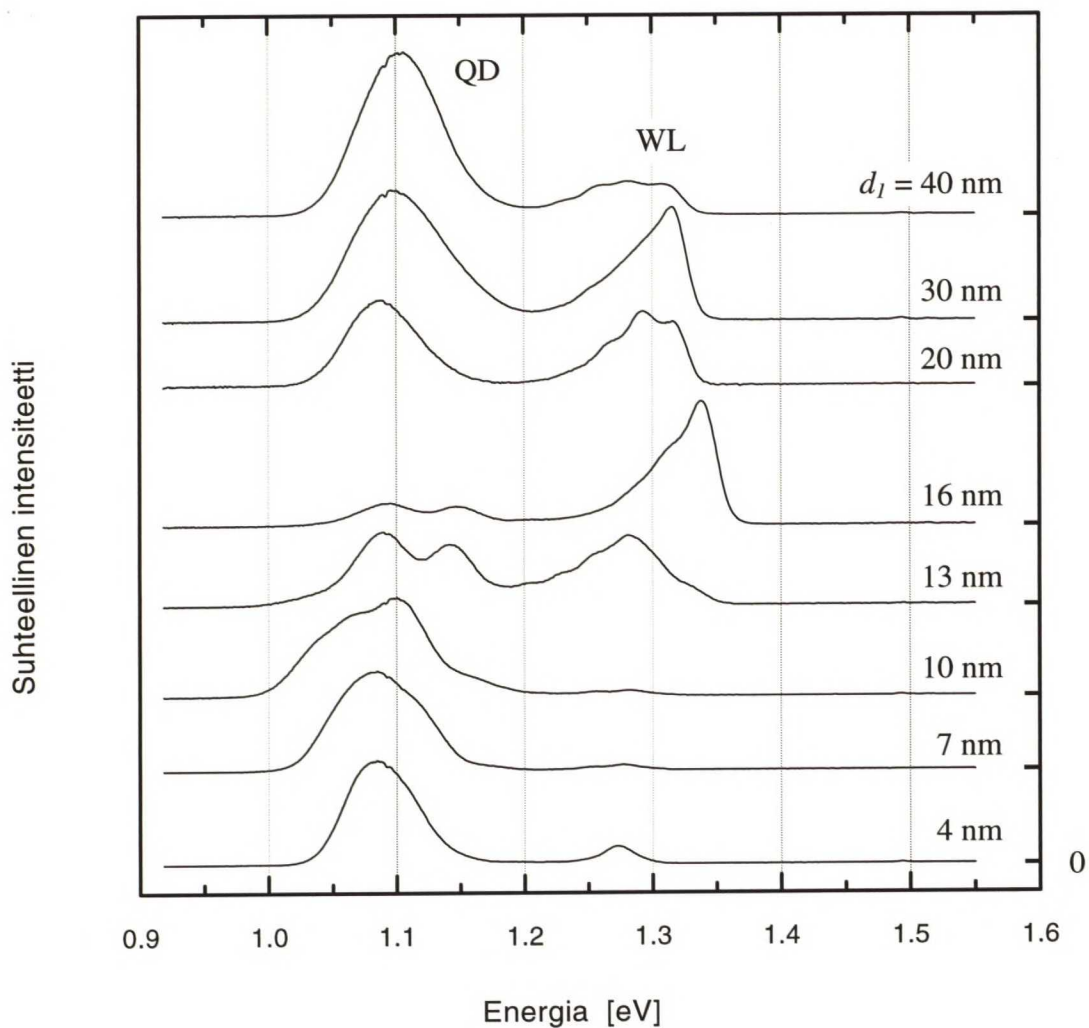
GaAs-välikerroksen paksuutta on muuteltu välillä $d_I = 4 - 40$ nm. Näytteen viritystehoina on käytetty 0,1 mW:a (kuva 12) ja 10 mW:a (kuva 13). Pienempää viritystehoa käytettiin, jotta saataisiin näkymään piikkien paikat perustilan transitiossa. Suuremmalla teholla saadaan näkyviin myös viritettyjen tilojen transitiot. Välikerroksen paksuus d_I on näkyvissä käyrän päällä kuvan oikeassa reunassa.

Piikit 1,1 eV:n kohdalla tulevat kvanttipisteissä (QD) ja matalat piikit 1,3 eV:n kohdalla kastumiskerroksessa (WL) tapahtuvista transitoista. Piikit 1,15 eV:n kohdalla 10 mW:n kuvassa ovat kvanttipisteiden viritettyjen tilojen piikkejä. Kastumiskerroksessa on havaittavissa useampiakin piikkejä. Ne johtunevat kastumiskerroksen paksuusvaihteluista. Koska kastumiskerroksen osuus intensiteetistä ei ole kovin merkittävä, jätetään kastumiskerroksen transitiot jatkossa vähemmälle huomiolle.



Kuva 12. Kaksikerrosrakenteen fotoluminesenssispektri GaAs-välikerroksen paksuus d_l parametrina, kun viritysteho on 0,1 mW. Spektrejä on siirretty selvyiden vuoksi pystysuunnassa suhteellisen lineaarisen intensiteettiasteikon säilyessä samana. Kunkin spektrin intensiteetin nollataso on merkitty kuvan oikeaan reunaan.

Mittausdataa tulkitsemalla voidaan päätellä monia asioita liittyen muodostuneiden saarekkeiden ominaisuuksiin. Tutkitaan seuraavaksi luminesenssihiikkien paikkoja, luminesenssin intensiteettiä ja hiikkien puoliarvonleveyksiä.



Kuva 13. Kaksikerrosrakenteen fotoluminesenssispektri GaAs-välikerroksen paksuus d_I parametrina, kun viritysteho on 10 mW. Spektrejä on siirretty selvyys vuoksi pystysuunnassa suhteellisen lineaarisen intensiteettiasteikon säilyessä samana. Kunkin spektrin intensiteetin nollataso on merkitty kuvan oikeaan reunaan.

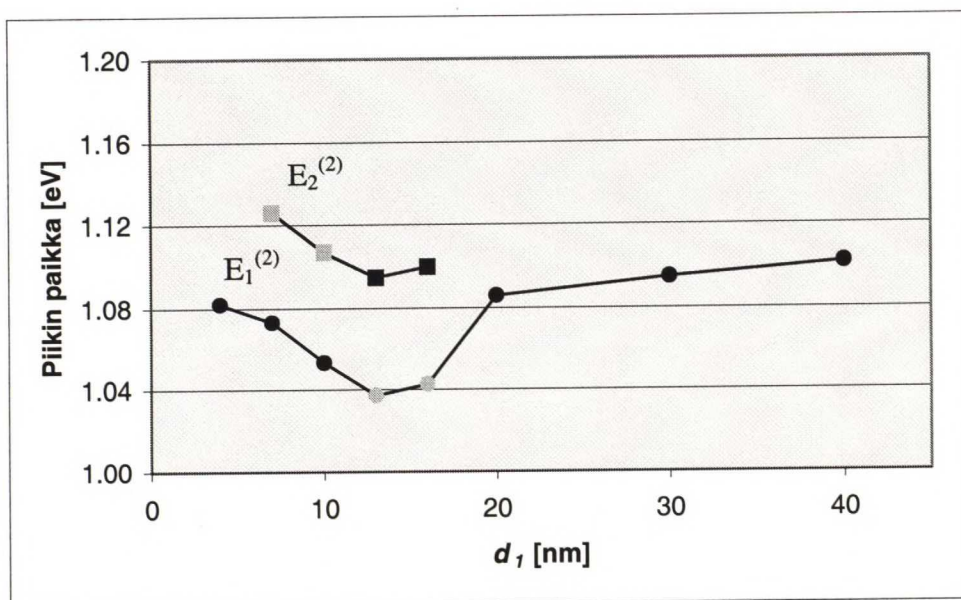
5.2.1.1 Luminesenssihiikkien paikat

Luminesenssihiikkien paikat GaAs-välikerroksen paksuuden d_I funktiona on esitetty kuvassa 14. Suurimpien saarekkeiden luminesenssihiikkien (= matalaenergiaisimmat

piikit) paikkoja $E_1^{(2)}$ kullakin peittokerroksen arvolla on merkitty kuvasymbolilla ympyrä. Alueella 4 - 16 nm suurimpia saarekkeitä ovat alemman ja ylemmän kerroksen saarekkeiden yhdessä muodostamat suuret saarekkeet (ks. kuva 11). On oletettavaa, että alueella 20 - 40 nm suuria yhteissaarekkeitä ei enää paksun välikerroksen vuoksi muodostu.

Neliöllä on merkitty ylemmän kerroksen pienistä saarekkeista aiheutuvien piikkien paikkoja $E_2^{(2)}$. Jos tietyllä välikerroksen paksuudella on löydetty useampia piikkejä, on heikommin luminoivat merkitty harmaalla värillä.

Havaitaan, että GaAs-välikerroksen arvolla $d_1 = 40$ nm piikin paikka ($E_1^{(2)} = 1,102$ eV) on likimain sama kuin yksikerroksessa näytteessä (1,096 eV). Tulos on täysin odotettu, sillä välikerroksen ollessa paksu kaksikerroksisen näytteen eri kerrosten voidaan ajatella käyttäytyvän kuin kaksi yksikerroksista näytettä.



Kuva 14. Luminesenssipiikkien paikat $E_1^{(2)}$ ja $E_2^{(2)}$ GaAs-välikerroksen paksuuden d_1 funktiona.

Kun d_I pienenee, kytkeytymistä alkaa tapahtua lähekkäin olevien saarekkeiden välillä, jolloin saarekkeiden yhteinen energiatila vajoaa energia-asteikolla alaspäin. Tämä nähdään kuvasta 14 selvästi. Energian jyrkkää putoamista välikerroksen arvojen 20 nm ja 16 nm välillä ei voida selittää enää pelkän kytkeytymisen avulla. Energiaero on selitettävissä dislokaatioiden muodostumisella, sillä välikerroksen paksuudessa liikutaan alueella, jossa alempi saarekekerros ei mahdollisesti ole kokonaan peittynyt GaAs-välikerroksella, ja todennäköisyys kidevirheiden syntymiselle on suuri.

Tutkittaessa kuvan 14 ylemmää $E_2^{(2)}$ -käyrää alueella 7 - 13 nm havaitaan, että kun d_I pienenee, ylemmän kerroksen saarekkeet pienenevät, sillä piikit siirtyvät energia-asteikolla ylöspäin. Ylempään kerrokseen muodostunut kastumiskerros on jännityksen takia ohuempi kuin alemmassa kerroksessa [21]. Tällöin myös ylempään kerrokseen kasvavat saarekkeet muodostuvat pienemmiksi kuin saarekkeet yksikerroksisessa rakenteessa.

Alempaa $E_1^{(2)}$ -käyrää tutkittaessa alueella 7 - 13 nm havaitaan, että kun d_I pienenee, myös suurten saarekkeiden piikkien paikat siirtyvät energia-asteikolla ylöspäin. Tästä voidaan päätellä suurtenkin saarekkeiden pienenevän GaAs-välikerrosta ohennettaessa.

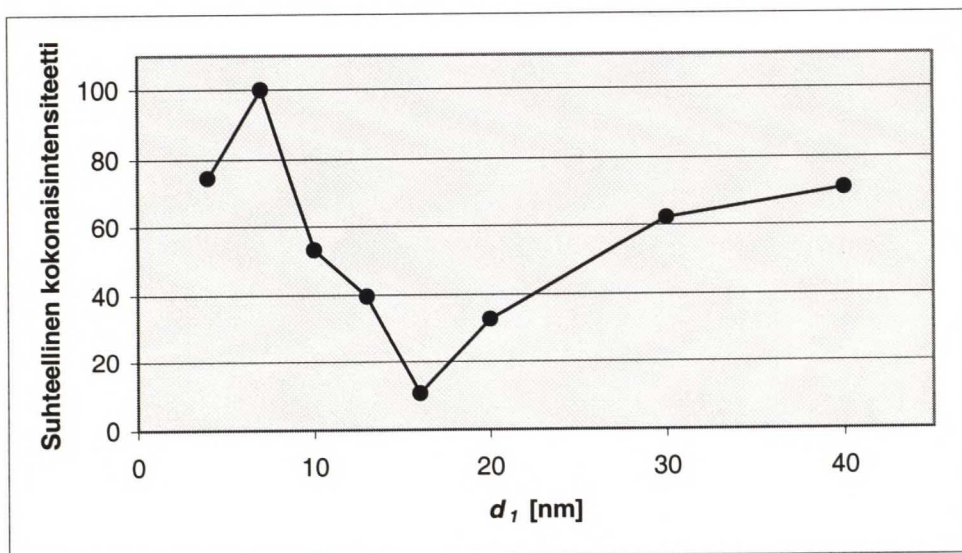
Kun $d_I = 4$ nm, saarekekerrokset ovat jo hyvin lähellä toisiaan. Suuret saarekerykelmät vallitsevat, eikä pieniä saarekkeitä näytä muodostuvan juuri ollenkaan. GaAs-välikerrosta edelleen pienennettäessä ylärajan suurten saarekkeiden energialle antaa yksikerroksisesta saarekerakenteesta mitattu transitoenergia ($E^{(1)} = 1,096$ eV).

5.2.1.2 Luminesenssin intensiteetti

Kuvassa 15 on esitetty luminesenssin intensiteetti GaAs-välikerroksen paksuuden d_I funktiona alueella $d_I = 4 - 40$ nm. Intensiteetti on laskettu integroiden saarekkeista

aiheutuvien piikkien kokonaispinta-ala luminesenssispektristä. Fotoluminesenssin mittaussäätelyistä johtuvien epävarmuustekijöiden vuoksi suoritettiin useita tarkistusmittauksia luotettavien tulosten löytämiseksi. Näytteitä viritettiin teholla 10 mW.

Luminesenssin intensiteettiä tutkittaessa havaitaan intensiteetissä tiettyjä trendejä. Kun $d_I = 4$ nm, saadaan intensiteetille vertailuarvo 75. GaAs-välikerroksen kasvaessa intensiteetti kasvaa, kunnes saavutetaan maksimiarvo 100 välikerroksen arvolla 7 nm. Tämän jälkeen intensiteetti alkaa laskea ja on minimissään 16 nm:n kohdalla. Kun välikerros paksunee edelleen, alkaa kokonaisintensiteetti jälleen kasvaa. Kasvu hidastuu 30 ja 40 nm:n välillä. Silloin alemman saarekekerroksen jännityskenttä ei enää ulotu ylempään kerrokseen ja tuloksena on valon emissio kahdesta erillisestä saarekekerroksesta. Kun $d_I = 40$ nm, saadaan intensiteetille vertailuarvo 71.



Kuva 15. Luminesenssin integroitu intensiteetti GaAs-välikerroksen paksuuden d_I funktiona.

GaAs-välikerroksen pienentyessä 40 nm:stä 16 nm:iin oletetaan saarekkeiden koon pysyvän lähes samana. Kun väli pienenee, jännityskenttä suurenee, jolloin rakenteeseen muodostuu enemmän virheitä ja intensiteetti pienenee. Välikerroksen

ohetessa edelleen 16 nm:n alapuolella suurten yhteissaarekkeiden ja ylemmän kerroksen saarekkeiden koko pienenee, jolloin jos saarekemateriaalin absoluuttinen määrä pysyy samana, saareketiheyden voidaan olettaa kasvavan. Erityisesti todennäköisyys pienten saarekkeiden muodostumiselle ylempään kerrokseen kasvaa. Edellä mainitut perustelut johtavat intensiteetin suurenemiseen.

Intensiteetin pieneneminen 7 nm:n alapuolella johtuu siitä, että kun GaAs-välikerrosta lasketaan tietyn rajan alle, saarekkeet eivät enää kestä jännitystä, vaan alkavat relaxoitua, jolloin luminesenssin intensiteetti pienenee.

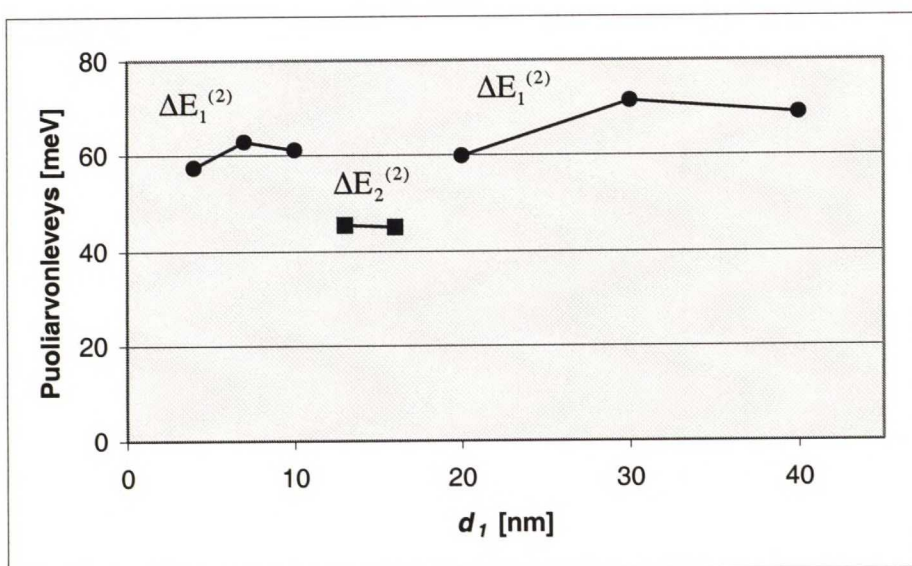
5.2.1.3 Luminesenssiipiikkien puoliarvonleveydet

Luminesenssiipiikkien $E_1^{(2)}$ ja $E_2^{(2)}$ puoliarvonleveydet $\Delta E_1^{(2)}$ ja $\Delta E_2^{(2)}$ kertovat muodostuneiden saarekkeiden laadusta ja homogeenisuudesta. Luminesenssiipiikkien puoliarvonleveydet GaAs-välikerroksen paksuuden funktiona on esitetty kuvassa 16. Näytteiden virittämiseen on käytetty tehoa 0,1 mW. Pienen viritystehon käyttö on perusteltua, sillä suuremmilla tehoilla viritettyjen tilojen transiitot aiheuttavat puoliarvonleveys-mittauksiin vääristymiä.

Välikerroksen arvoilla $d_I = 4 - 10$ nm puoliarvonleveydet $\Delta E_1^{(2)}$ on mitattu suurten saarekkeiden piikeistä. Leveydet ovat hieman kaventuneet yksikerroksisesta rakenteesta mitatuista puoliarvonleveyksistä (66,4 meV).

Kun $d_I = 13 - 16$ nm, puoliarvonleveydet $\Delta E_2^{(2)}$, jotka on mitattu ylemmän kerroksen pienistä saarekkeista, ovat huomattavasti pienentyneet. Tämäkin tulos on sopusoinnussa alan kirjallisuuden kanssa, jossa on raportoitu saarekkeiden homogeenisuuden paranevan kerroksia pinottaessa [21, 28, 29]. Syynä lienee jännityskenttä, joka vaikuttaa ylempiin kerroksiin kasvavien saarekkeiden ominaisuuksiin.

Kun $d_l = 30 - 40$ nm, saarekkeista mitatut puoliarvonleveydet $\Delta E_1^{(2)}$ ovat vähän suuremmat kuin yksikerroksisessa rakenteessa. Syy lienee osittain tilastollinen: Kahden erillisen saarekekerroksen luminesenssispektrit yhdistyvät kaksikerroksisen rakenteen lopulliseksi spektriksi. Puoliarvonleveys kasvaa, kun hieman erilaisten kerrosten spektrit yhdistyvät. Kahden täysin identtisen kerroksen valmistaminen on mahdotonta.

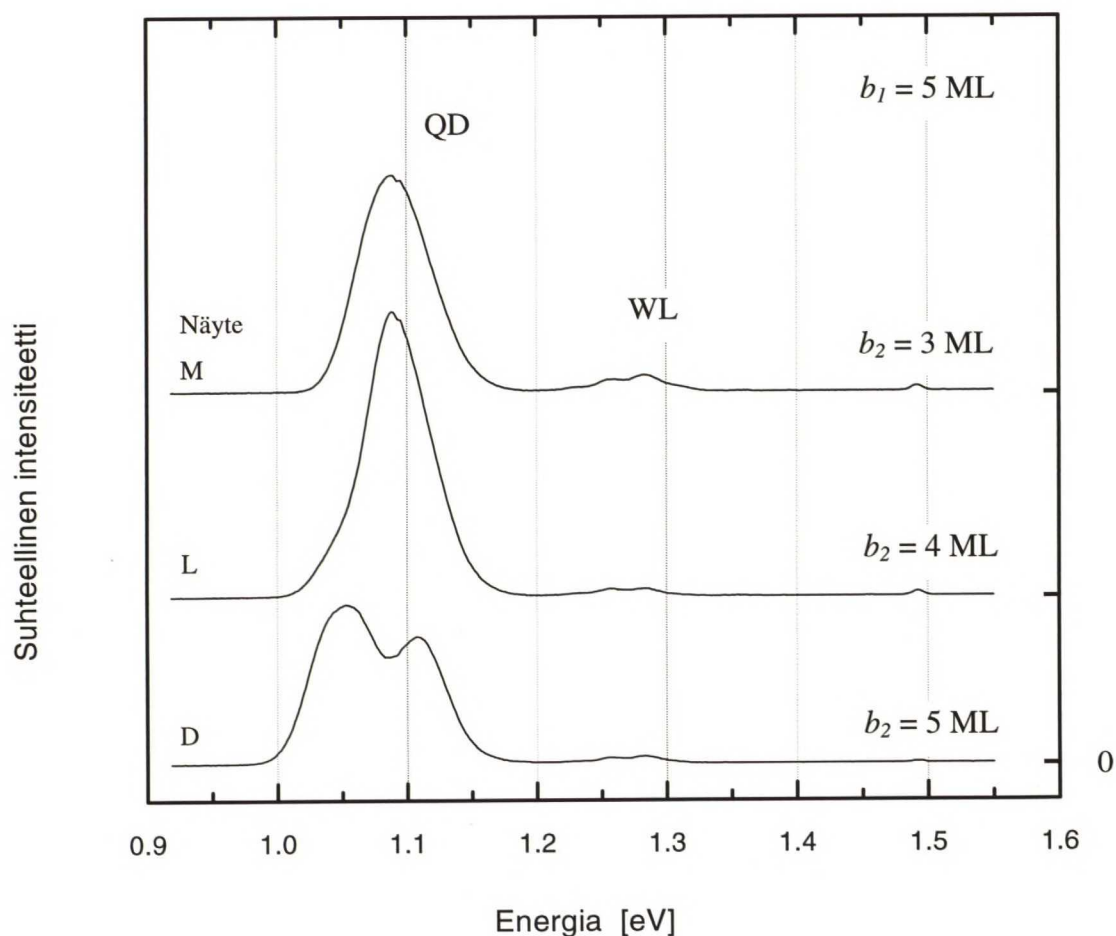


Kuva 16. Luminesenssiipiikkien puoliarvonleveydet $\Delta E_1^{(2)}$ ja $\Delta E_2^{(2)}$ GaAs-välikerroksen paksuuden d_l funktiona.

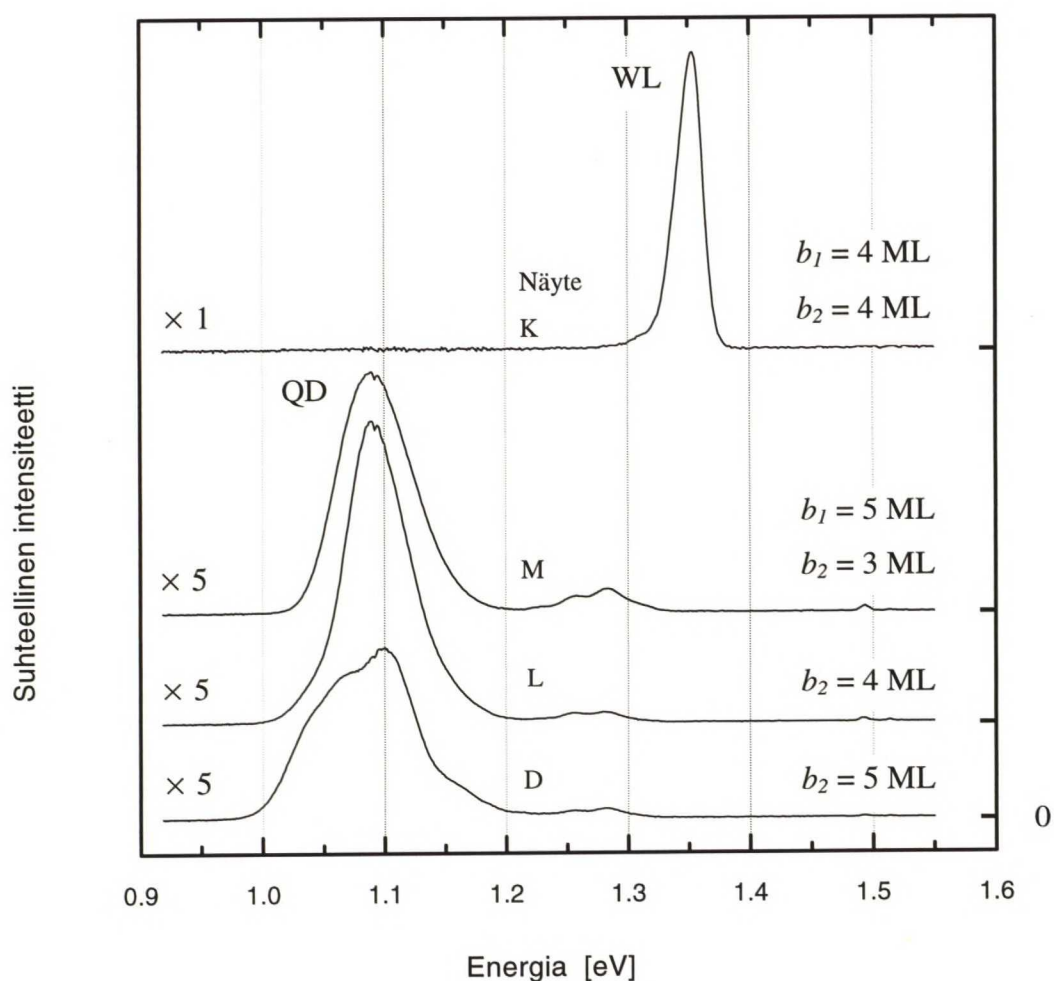
5.2.2 Ylemmän InGaAs-saarekekerroksen materiaalin määrä

Ylemmän InGaAs-saarekekerroksen nimellisen paksuuden vaikutusta luminesenssiin tutkittiin näytteiden D, L ja M avulla, joissa ylempi InGaAs-saarekekerros oli 5, 4 ja 3 ML. Alemman saarekekerroksen nimellinen paksuus oli 5 ML ja GaAs-välikerroksen paksuus 10 nm taulukon 3 mukaisesti. Näytteiden fotoluminesenssikäyrät 0,1 mW:n viritysteholla on esitetty kuvassa 17 ja 10 mW:n

viritysteholla kuvassa 18. Kuvassa 18 on mukana myös näyte K, jossa molempien saarekekerrosten paksuus on 4 atomikerrosta.



Kuva 17. Luminesenssispektrit saarekemateriaalin määrä parametrina, kun viritysteho on 0,1 mW. Saarekekerrosten paksuudet b_1 ja b_2 ovat kuvassa oikealla. Spektrejä on siirretty selvyyden vuoksi pystysuunnassa suhteellisen lineaarisen intensiteettiasteikon säilyessä samana. Kunkin spektrin intensiteetin nollataso on merkitty kuvan oikeaan reunaan.



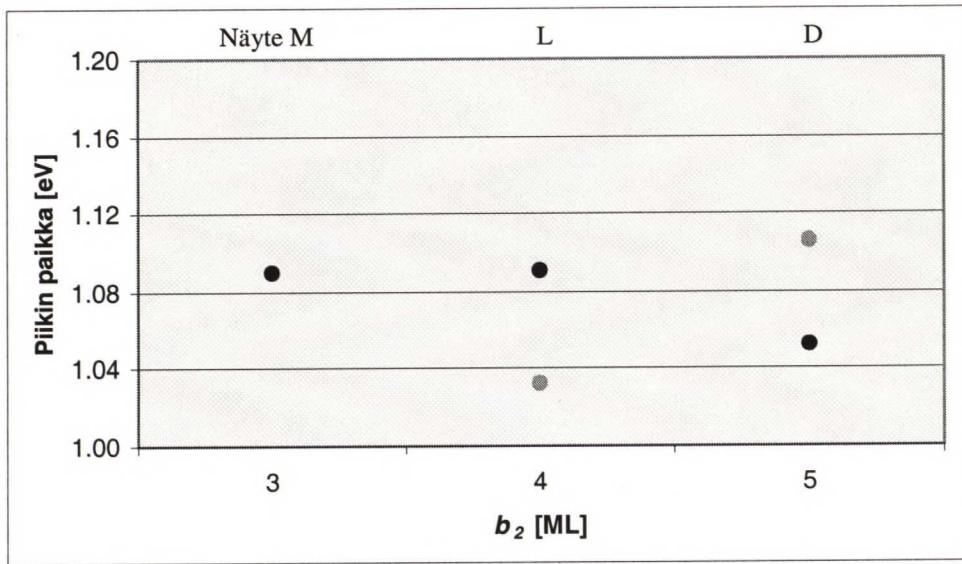
Kuva 18. Luminesenssispektrit saarekemateriaalin määrä parametrina, kun viritysteho on 10 mW. Vasempaan reunaan käyrän päälle on asetettu kerroin, jolla kyseistä käyrää on suurennettu.

5.2.2.1 Luminesenssihiikkien paikat

Näytteiden D, L ja M luminesenssihiikkien paikat ylemmän saarekekerroksen nimellisen paksuuden funktiona on esitetty kuvassa 19. Voimakkaimmin luminoivan hiikin paikka kussakin näytteessä on merkitty mustalla ympyrällä.

Näytteessä M havaitaan vain yksi piikki. On mahdollista, että ylemmän kerrokseen ei ole muodostunut ollenkaan saarekkeitä, koska kyseisessä näytteessä ylemmän saarekekerroksen nimellinen paksuus on vain 3 atomikerrosta.

Näytteessä D havaitaan kaksi piikkiä. Myös näytteessä L toinen piikki energialla 1,032 eV näkyy heikosti. Syy kahteen piikkiin on se, että saarekemateriaalin määrän kasvaessa materiaalia riittää suurten yhteisten saarekkeiden lisäksi myös pienempiin yksittäisiin saarekkeisiin.

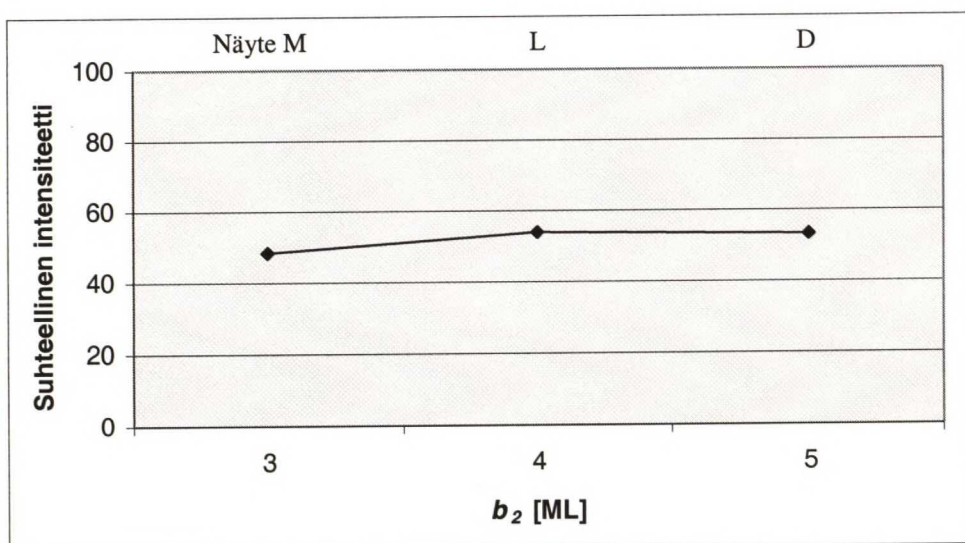


Kuva 19. Luminesenssipeakkien paikat ylemmän InGaAs-saarekekerroksen paksuuden b_2 funktiona. Alemman InGaAs-kerroksen paksuus b_1 on 5 atomikerrosta (ML) ja GaAs-välikerroksen paksuus $d_1 = 10$ nm.

5.2.2.2 Luminesenssin intensiteetti

Kuvassa 20 on esitetty näytteiden D, L ja M integroidut kokonaisintensiteetit. Intensiteetit on mitattu käyttäen näytteitä virittävänä tehona 10 mW:a. Luminesenssin intensiteetissä ei ole havaittavissa huomattavaa eroa näytteiden välillä. Sen sijaan saareketyyppi, josta valo kussakin näytteessä pääosin emittoituu, vaihtelee eri näytteissä. Kuvasta 17 havaitaan, että ylemmän kerroksen saarekemateriaalin määrää

lisättäessä suurempien matalaenergisten saarekkeiden suhteellinen osuus luminesenssin kokonaisintensiteetistä kasvaa.

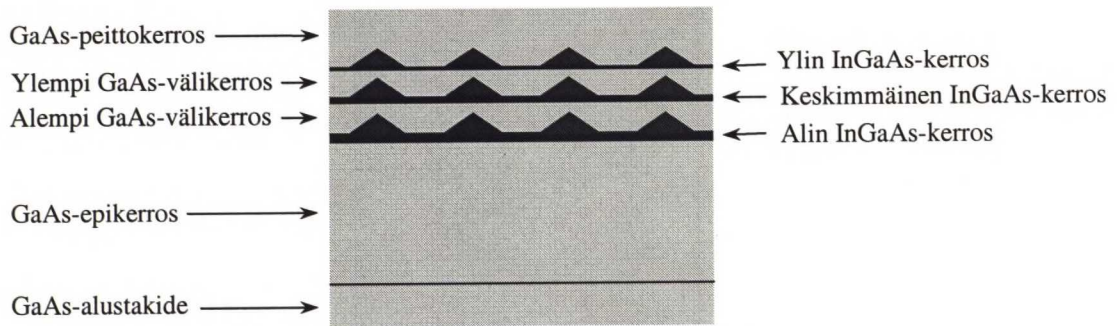


Kuva 20. Luminesenssin kokonaisintensiteetti ylemmän InGaAs-saarekekerroksen paksuuden b_2 funktiona. Alemman InGaAs-kerroksen paksuus b_1 on 5 atomikerrosta (ML) ja GaAs-välikerroksen paksuus $d_I = 10$ nm.

5.3 Kolmikerroksiset rakenteet

Tässä luvussa esitellään valmistetut kolmikerroksiset peitetyt InGaAs-saarekerakenteet. Kolmikerroksisten rakenteiden valmistamisen lähtökohdaksi otettiin parhaiten luminoiva kaksikerroksinen rakenne (näyte C), ja alettiin kehittää siitä hyvin luminoivaa kolmikerroksista rakennetta. Kolmikerrosrakenteiden poikkileikkaus on esitetty kuvassa 21.

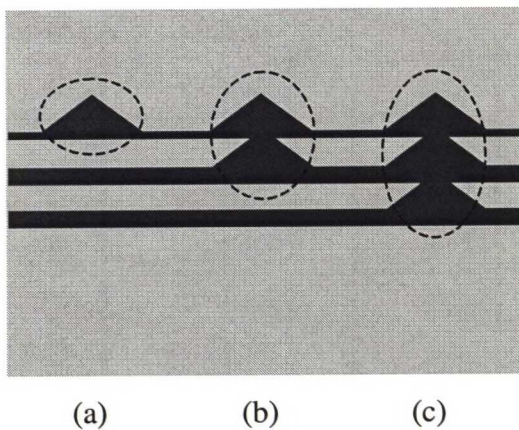
Yhteensä valmistettiin MOVPE-tekniikalla 4 näytettä, joissa vaihdeltiin keskimmäisen ja ylimmän InGaAs-saarekekerroksen nimellistä paksuutta. GaAs-välikerrosten paksuutena käytettiin 7 nm:ä. Rakenteeseen liittyvät parametrit on esitetty taulukossa 4. Kasvuun liittyvät parametrit on esitetty taulukossa 1 luvussa 3.



Kuva 21. Poikkileikkaus valmistettujen kolmikerroksisten näytteiden rakenteesta.

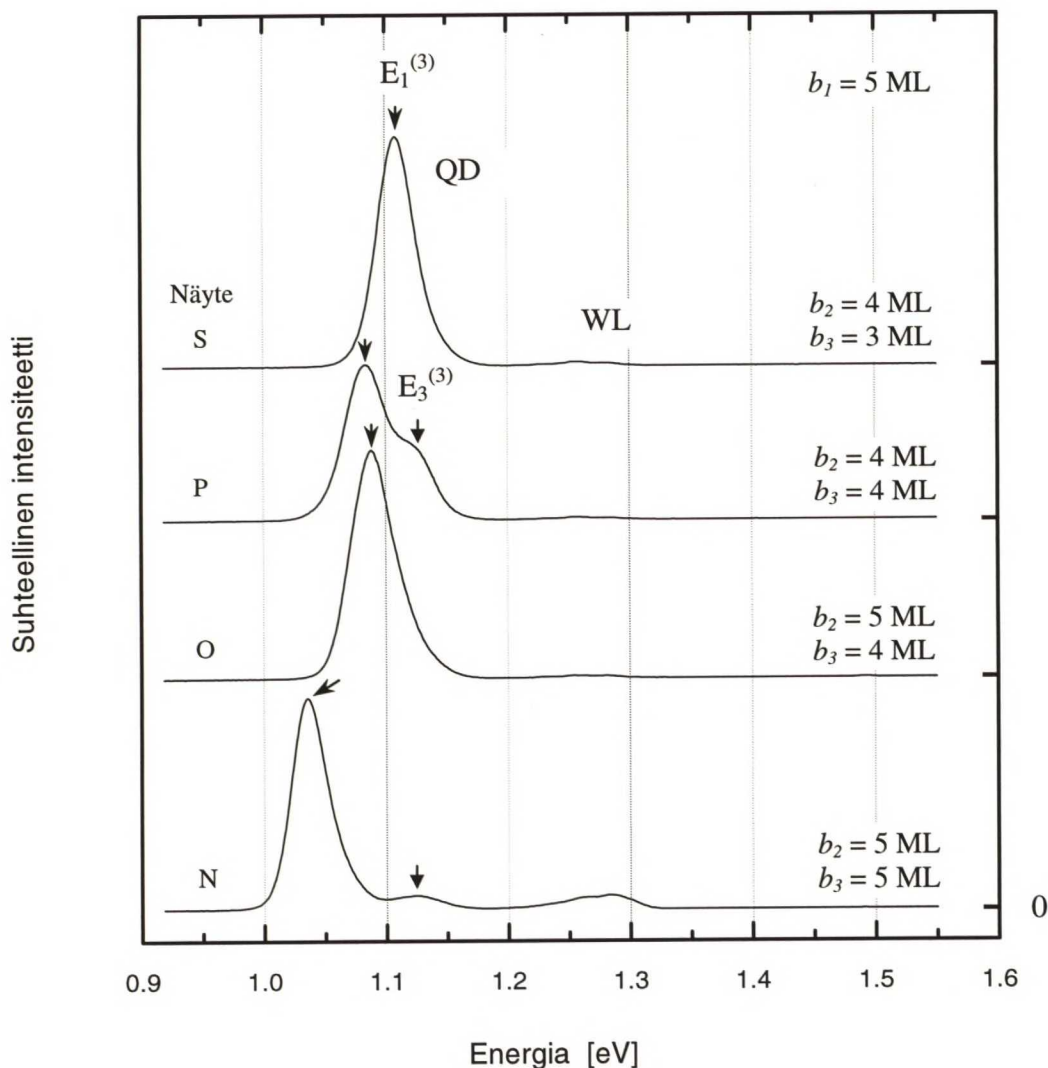
Näyte	GaAs-epikerros d_B [nm]	Alin InGaAs-kerros b_1 [ML]	Alempi GaAs-välikerros d_1 [nm]	Keskimmäinen InGaAs-kerros b_2 [ML]	Ylempi GaAs-välikerros d_2 [nm]	Ylin InGaAs-kerros b_3 [ML]	GaAs-peittokerros d_C [nm]
N	100	5	7	5	7	5	50
O	100	5	7	5	7	4	50
P	100	5	7	4	7	4	50
S	100	5	7	4	7	3	50

Taulukko 4. Kolmikerrosrakenteiden keskeiset parametrit.



Kuva 22. Erilaisia mahdollisuuksia saarekkeiden muodostumiselle kolmikerrosrakenteissa:
(a) pieniä saarekkeita, (b) kaksikerroksisia suuria yhteissaarekkeita ja
(c) kolmikerroksisia saarekemuodostelmia.

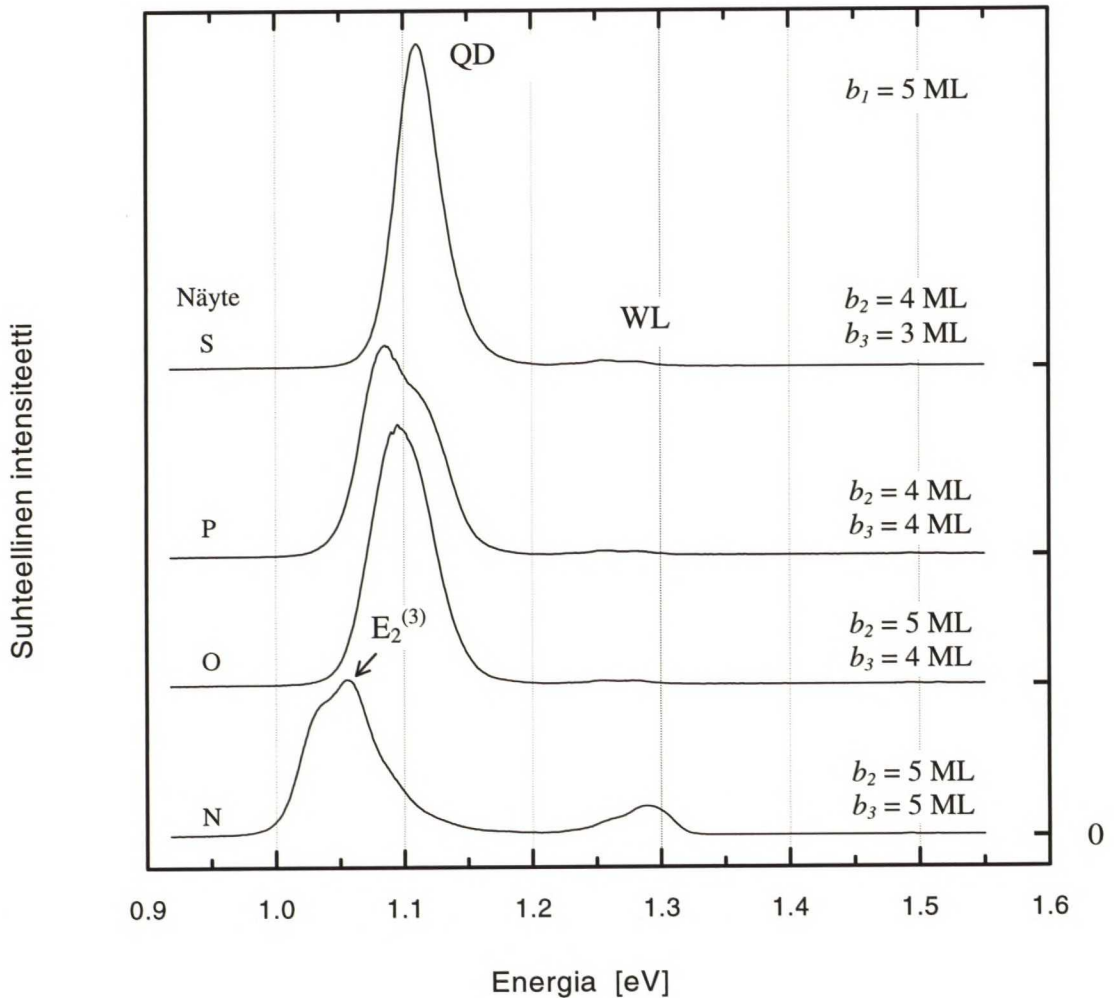
Luminesenssin kannalta kolmikerroksiset rakenteet voivat muodostaa ainakin kolmenlaisia saarekemuodostelmia (kuva 22). Koska GaAs-välikerrokset ovat ohuita, muodostuu suuria kolmikerroksisia saarekemuodostelmia, kaksikerroksisia suuria yhteissaarekkeitä sekä yksittäisiä saarekkeitä [22]. Kastumiskerros pienenee ylemmissä kerroksissa lisääntyneen jännityksen takia [21].



Kuva 23. Kolmikerrosrakenteiden N, O, P ja S fotoluminesenssispektrit viritysteholla 0,1 mW. InGaAs-saarekekerrosten paksuudet b_1 , b_2 ja b_3 ovat kuvassa oikealla. Alimman kerroksen paksuus b_1 on kaikissa kolmikerroksisissa näytteissä 5 atomikerrosta (ML). Kunkin spektrin intensiteetin nollataso on merkitty kuvan oikeaan reunaan.

Kuvissa 23 ja 24 on esitetty kolmikerroksisten rakenteiden luminesenssispektrit viritystehoilla 0,1 mW ja 10 mW.

Spektreistä nähdään, että kastumiskerroksen suhteellinen osuus luminesenssin intensiteetistä on hyvin pientä, joten lähes kaikki säteilevät transitiot tapahtuvat saarekekerroksissa.



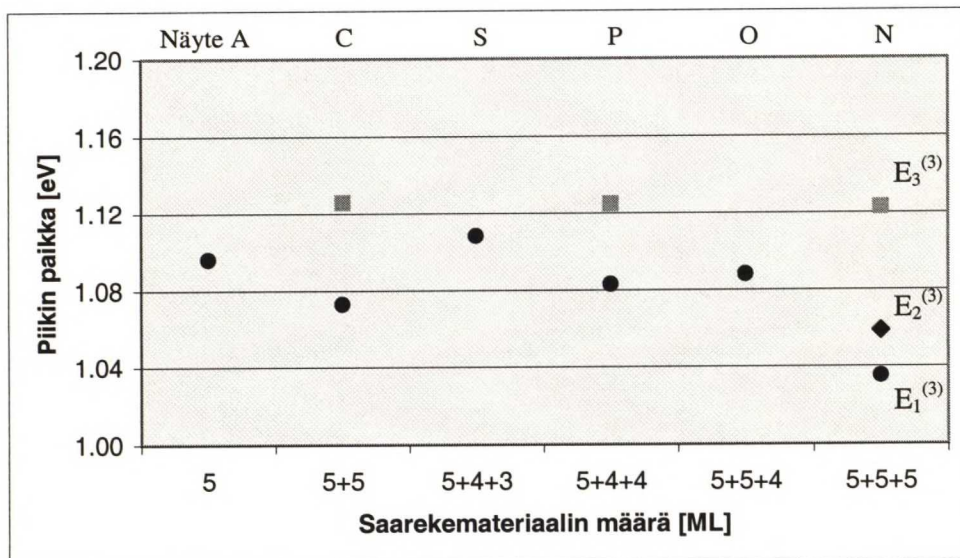
Kuva 24. Kolmikerrosrakenteiden N, O, P ja S fotoluminesenssispektrit viritysteholla 10 mW. InGaAs-saarekekerrosten paksuudet b_1 , b_2 ja b_3 ovat kuvassa oikealla. Alimman kerroksen paksuus b_1 on kaikissa kolmikerroksisissa näytteissä 5 atomikerrosta (ML). Kunkin spektrin intensiteetin nollataso on merkitty kuvan oikeaan reunaan.

5.3.1 Luminesenssipiikkien paikat

Kolmikerroksisten rakenteiden luminesenssipiikkien paikat $E_1^{(3)}$, $E_2^{(3)}$ ja $E_3^{(3)}$ on esitetty kuvassa 25. Vertailun vuoksi kuvaan on otettu mukaan myös vastaavat yksi- ja kaksikerroksisista näytteistä mitatut luminesenssipiikkien paikat.

Kerrosrakenteiden piikit, joiden energia on suurin, tulevat pienistä saarekkeista. Kuvassa 25 näiden piikkien paikat on merkitty harmailla laatikoilla, sillä kyseisten piikkien intensiteetin osuus kokonaisintensiteetistä on usein pieni. Pienistä saarekkeista aiheutuvien piikkien energia on jopa suurempi kuin yksittäisillä saarekkeilla yksikerrosrakenteessa, sillä jännityskenttä on kolmikerrosrakenteissa suurempi. Tällöin kastumiskerros muodostuu ohuemmaksi [21] ja saarekkeet muodostuvat pienemmiksi kuin vastaavat yksikerrosrakenteen saarekkeet.

Kun materiaalin määrää ja kerroksia lisätään (näytteet C, P ja N), nähdään pienten saarekkeiden piikkien siirtyvän energia-asteikolla alaspäin. Tästä voidaan päätellä pienten saarekkeiden koon hieman kasvavan materiaalin määrän funktiona.



Kuva 25. Kolmikerrosrakenteiden piikkien paikat $E_1^{(3)}$, $E_2^{(3)}$ ja $E_3^{(3)}$ saarekemateriaalin määrän funktiona. Luvut x-akselin alapuolella ilmaisevat InGaAs-saarekekerrosten nimelliset kerrospaksuudet siten, että alimman kerroksen paksuus on ilmoitettu ensin.

Ympyräsymbolilla on merkitty kunkin näytteen matalaenergiaisin piikki. Tutkittaessa näytteitä A, C ja N huomataan selvästi kytkeytymisen vaikutus. Piikkien energia alenee, kun kytkeytyminen lisääntyy kerroksia lisättäessä.

Lisättäessä saarekemateriaalin määrää kolmikerroksisissa rakenteissa saarekekeko kasvaa, jolloin piikkien energia siirtyy energia-asteikolla punaiseen päin. Havaitaan, että ylimmän kerroksen nimellinen paksuus määrää aika pitkälti matalaenergiaisimman piikin paikan.

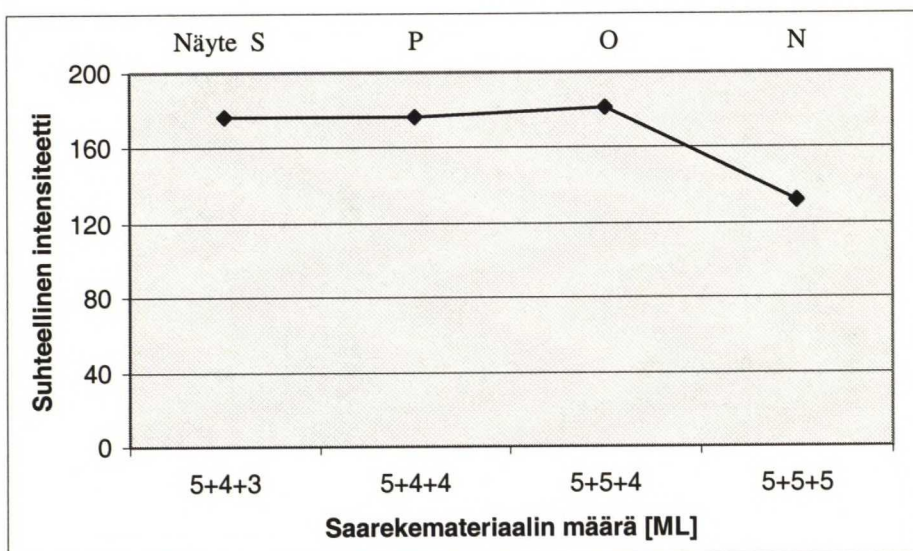
Näytteestä mitattujen luminesenssipiikkien lukumäärä riippuu materiaalin määrästä saarekekerroksissa. Esimerkiksi ylimmän kerroksen ollessa ohut (näytteet S ja O) nähdään vain yksi piikki. Kun lisätään materiaalin määrää saarekekekerroksissa (näytteet P ja N), ilmestyy myös muita piikkejä. Näytteen N kolmesta piikistä ylimmän (harmaa laatikko) voidaan ajatella vastaavan kuvassa 22 esitettyjä pieniä saarekkeita. Keskimmäisen piikin (vinoneliö) voidaan ajatella aiheutuvan kahden kerroksen yhteissaarekkeista ja alimman (ympyrä) kolmikerroksisista saarekemuodostelmista.

5.3.2 Luminesenssin intensiteetti

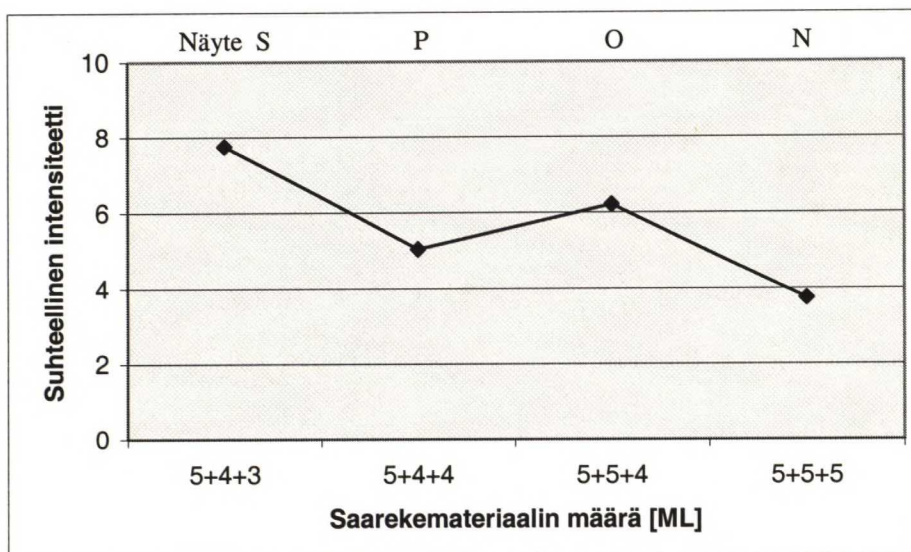
Kuvassa 26 esitetään saarekkeiden luminesenssin integroitu kokonaisintensiteetti ja kuvassa 27 piikin maksimi-intensiteetti kerrospaksuuksien funktiona, kun näytteitä on viritetty teholla 10 mW. Viritystehona on perusteltua käyttää suhteellisen suurta tehoa, sillä pienillä tehoilla viritettäessä ei saada täysin luotettavia tuloksia, koska ei-säteilevän rekombinaation nopeus on huomattava verrattuna säteilevän rekombinaation nopeuteen pienillä tehoilla. Suuremmilla tehoilla viritettäessä säteilevän rekombinaation nopeus on huomattavasti säteilemättömän rekombinaation nopeutta suurempi, jolloin päästään luotettavampiin tuloksiin.

Integroidun intensiteetin havaitaan pysyvän melko samana kaikissa valmistetuissa kolmikerroksisissa rakenteissa lukuunottamatta näytettä N. Suurin intensiteetin vertailuarvo (181) havaittiin näytteestä O. Piikin huipun intensiteetti sen sijaan on sitä suurempi, mitä vähemmän saarekkeissa on materiaalia. Näytteen N intensiteetin

alhaisuus voidaan selittää dislokaatioiden suuremmasta määrästä. Nämä aikaansaa korkeampi jännitys, joka puolestaan johtuu suuremmasta materiaalin määrästä.



Kuva 26. Luminesenssin integroitu intensiteetti saarekemateriaalin määrän funktiona. Luvut x-akselin alapuolella ilmaisevat InGaAs-saarekekerrosten nimelliset kerrospaksuudet siten, että alimman kerroksen paksuus on ilmoitettu ensin.

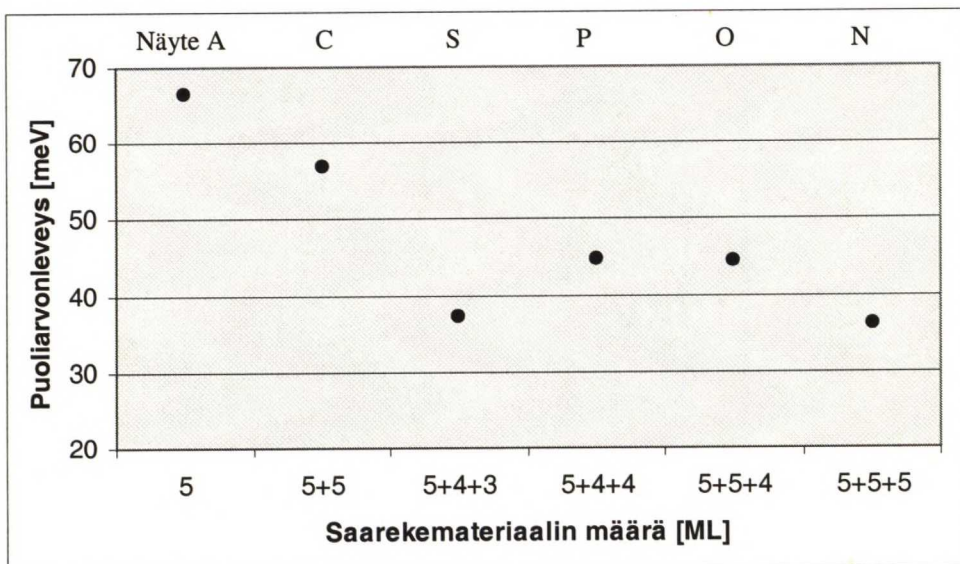


Kuva 27. Luminesenssiipiikin $E_1^{(3)}$ maksimi-intensiteetti saarekemateriaalin määrän funktiona. Luvut x-akselin alapuolella ilmaisevat InGaAs-saarekekerrosten nimelliset kerrospaksuudet siten, että alimman kerroksen paksuus on ilmoitettu ensin.

5.3.3 Luminesenssipiikkien puoliarvonleveydet

Kolmikerroksisten rakenteiden S, P, O ja N puoliarvonleveydet materiaalin määrän funktiona on esitetty kuvassa 28. Vertailun vuoksi kuvaan on otettu mukaan myös vastaavat yksi- ja kaksikerroksiset näytteet A ja C.

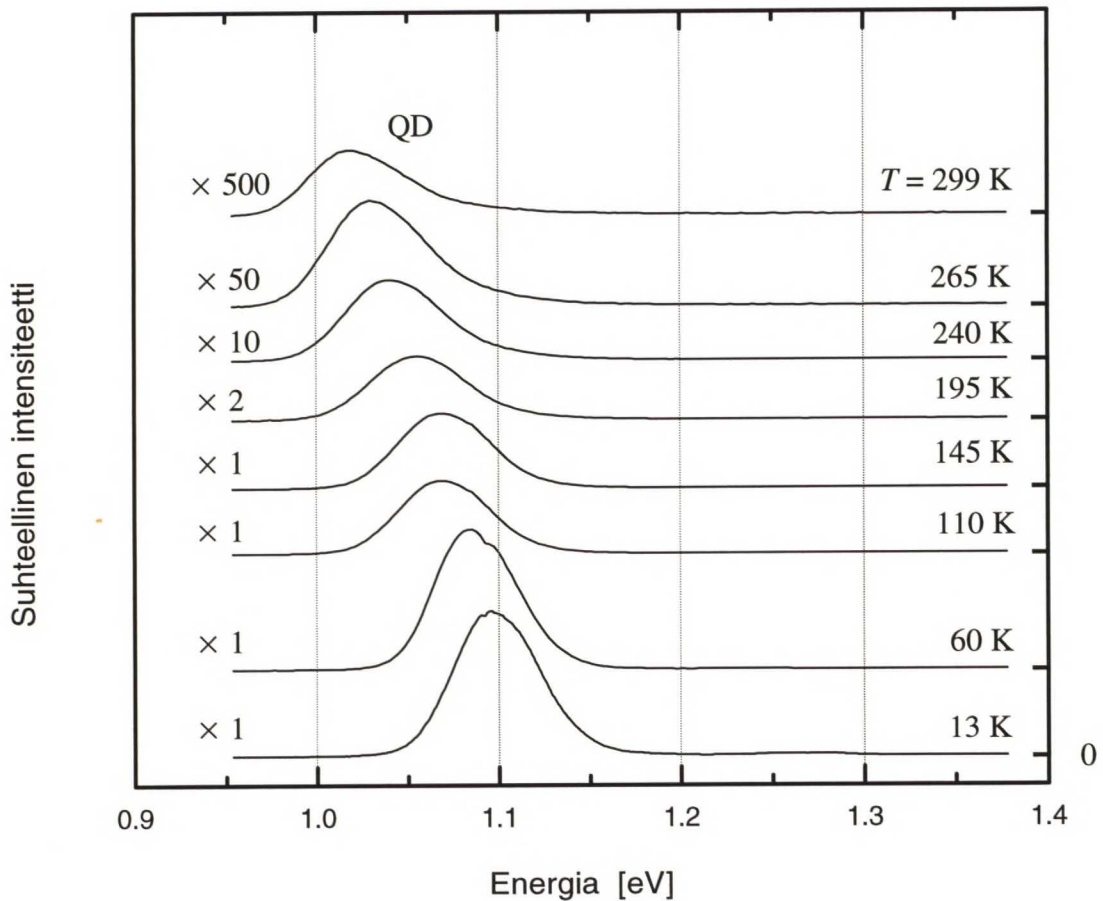
Nähdään, että kolmikerroksisten rakenteiden piikkien puoliarvonleveydet ovat pienempiä kuin yksi- ja kaksikerroksisten rakenteiden. Parempi homogeenisuus kolmikerroksisten rakenteiden saarekekoossa voidaan selittää seuraavasti: Koska kolmikerroksisissa rakenteissa saarekkeet ovat keskimäärin suurempia kuin vastaavissa yksi- ja kaksikerroksisissa rakenteissa, pieni absoluuttisesti sama saarekemateriaalin määrän muutos ei vaikuta suhteellisesti kolmikerroksisten rakenteiden saarekkeiden kokoon yhtä paljon kuin pienempien yksi- ja kaksikerroksisten rakenteiden saarekkeiden kokoon.



Kuva 28. Luminesenssipiikin $E_1^{(3)}$ puoliarvonleveydet saarekemateriaalin määrän funktiona. Luvut x-akselin alapuolella ilmaisevat InGaAs-saarekekerrosten nimelliset kerrospaksuudet siten, että alimman kerroksen paksuus on ilmoitettu ensin.

5.3.4 Lämpötilasarja

Kvanttipisteiden lämpötilakäyttäytymisen selvittämiseksi mitattiin yhden kolmikerroksisen näytteen fotoluminesenssi lämpötilan funktiona. Näytteeksi valittiin näyte O, jonka alimman, keskimmäisen ja ylimmän InGaAs-kerroksen nimelliset paksuudet ovat 5, 5 ja 4 atomikerrosta. Fotoluminesenssikäyrät lämpötila-alueella 13 K - 299 K on esitetty kuvassa 29. Näytettä viritettiin teholla 10 mW. Koko tutkitulla lämpötila-alueella luminesenssi tulee saarekkeista. Kastumiskerroksen osuus luminesenssista on häviävän pieni.

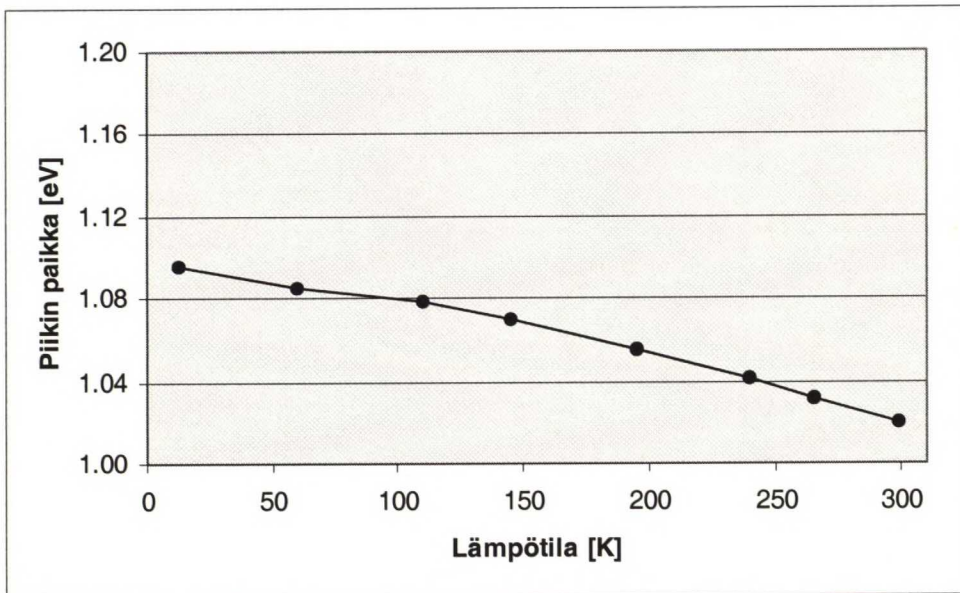


Kuva 29. Fotoluminesenssi lämpötilan funktiona. Vasempaan reunaan käyrän päälle on asetettu kerroin, jolla kyseistä käyrää on suurennettu. Kunkin käyrän intensiteetin nollataso on merkitty kuvan oikeaan reunaan.

Materiaalin energia-aukon lämpötilariippuvuutta kuvaa Y. P. Varshnin kehittämä yhtälö

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T},$$

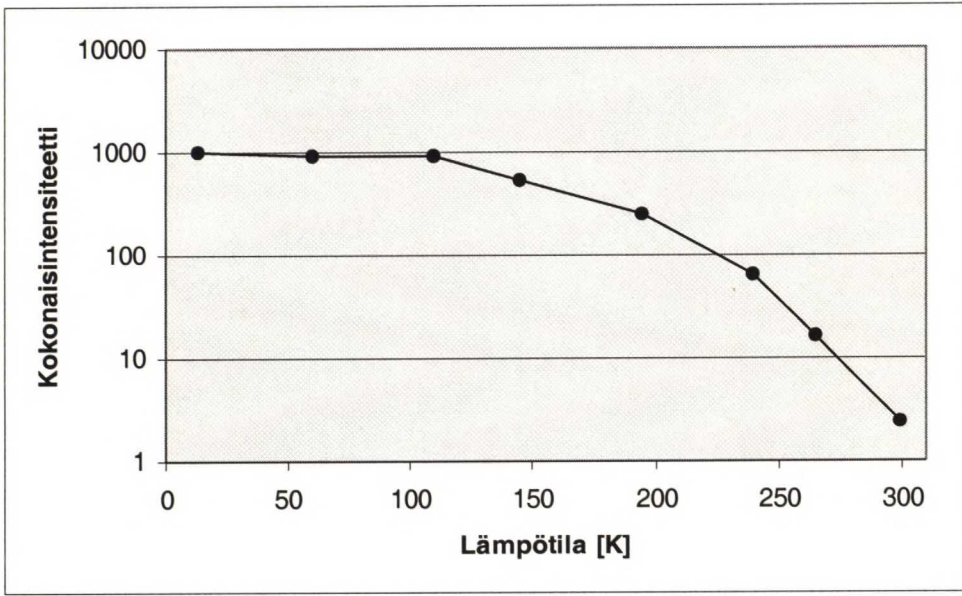
missä $E_g(T)$ on puolijohteen energia-aukko lämpötilassa T , $E_g(0)$ energia-aukko absoluuttisessa nollapisteessä (0 K) [30]. α ja β ovat kullekin materiaalille tyypillisiä parametreja. Kuvassa 30 on esitetty mitattu luminesenssiipiikin paikka lämpötilan funktiona. Kuvan käyrän käyrämuoto on sama kuin Varshnin yhtälöstä lasketun käyrän käyrämuoto. Materiaaliparametreille α ja β ei tässä ole annettu paljon painoarvoa, sillä Varshnin yhtälö on kehitetty jännitteettömän materiaalin ominaisuuksia ajatellen.



Kuva 30. Luminesenssiipiikin paikka lämpötilan funktiona.

Luminesenssin intensiteetti lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 31. Kuvasta nähdään, että intensiteetti putoaa noin viidenteensataan osaan lämpötilan noustessa 13 K:stä huoneenlämpötilaan. Luminesenssin intensiteetti lienee kuitenkin riittävä

huoneenlämpötilassa toimivaa laseria ajatellen. Intensiteetin putoaminen selitetään säteilemättömän rekombinaation lisääntymisenä lämpötilan kasvaessa sekä varauksenkuljettajien kulkeutumisena pois kvanttipisteestä muun muassa termisen virityksen avulla.

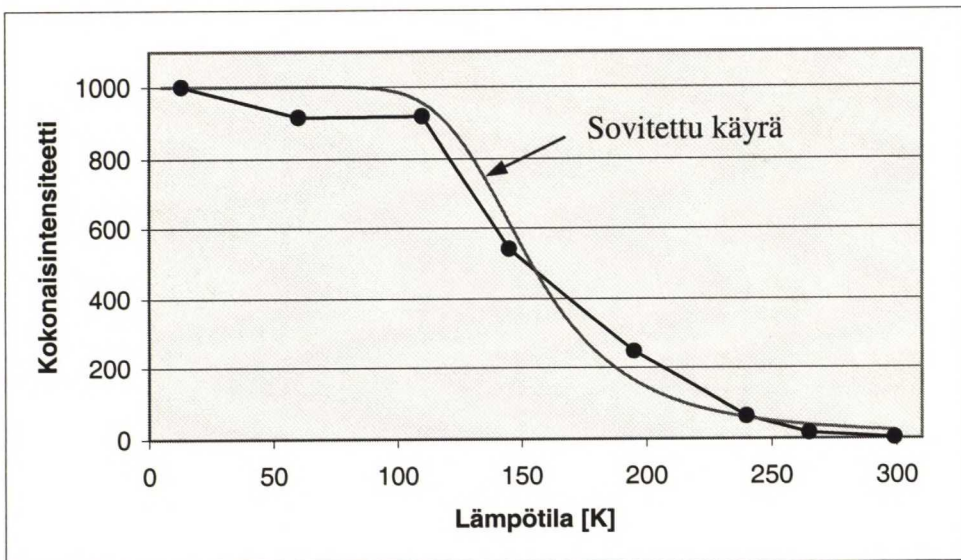


Kuva 31. Luminesenssin kokonaisintensiteetti lämpötilan funktiona.

Energiaa, joka vaaditaan varauksenkuljettajien virittämiseen pois kvanttipisteestä, kutsutaan aktivaatioenergiaksi. Yksi tapa määrittellä aktivaatioenergian suuruus on sovittaa intensiteettikäyrään käyriä [30], joka toteuttavat yhtälön

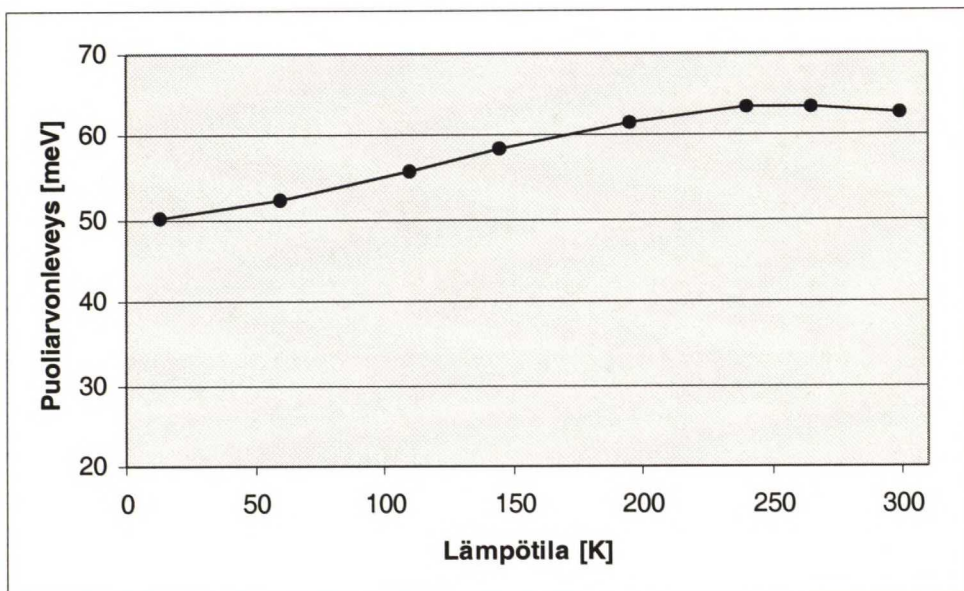
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \sum_i a_i e^{-E_i/kT}} .$$

Yllä olevassa yhtälössä $I(T)$ on luminesenssin intensiteetti lämpötilassa T ja I_0 intensiteetti lämpötilassa $T = 0$ K. Parametri a_i on kullekin aktivaatioenergialle E_i ominainen kerroin ja k on Boltzmanin vakio. Tässä työssä sovitukset tehtiin käyttämällä ainoastaan yhtä aktivaatioenergiaa. Parhaat sovitukset saatiin valitsemalla aktivaatioenergian arvoksi noin 100 meV (kuva 32).



Kuva 32. Luminesenssin intensiteettikäyrä ja sovitettu käyrä aktivaatioenergian arvolla 102 meV.

Luminesenssiikin puoliarvonleveydet lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 33. Leveydet on saatu sovittamalla spektreihin gaussisia viivamuotoja.



Kuva 33. Luminesenssiikin puoliarvonleveys lämpötilan funktiona.

Syy puoliarvonleveyksien kasvamiseen lämpötilan funktiona on se, että lämpötilaa nostettaessa varauksenkuljettajat vaeltavat enemmän näytteessä ja joutuvat paikkoihin, mihin ne eivät alemmissa lämpötiloissa joudu. Tästä johtuen luminoivien kvanttipisteiden määrä kasvaa. Myös luminesenssiinkin muoto muuttuu lämpötilan funktiona. Korkeissa lämpötiloissa piikkiin muodostuu häntä korkeamman energian puolelle. Häntä muodostuu, koska nyt myös korkeampienergiaiset pienemmät saarekkeet luminoivat. Mekanismi, jolla elektronit siirtyvät korkeampienergiaisiin saarekkeisiin, on osittain tuntematon.

6. Yhteenveto

Diplomityössä valmistettiin epitaktisesti yksi-, kaksi- ja kolmikerroksisia peitettyjä saarekerakenteita. Yhteensä tehtiin Teknillisen korkeakoulun Optoelektroniikan laboratorion MOVPE-laitteella 16 näytettä, joissa GaAs-alustakiteen päälle kasvoi $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -saarekekerroksia. Kvanttimekaanisessa tarkastelussa kvanttipisteiksi kutsuttujen saarekkeiden peittämiseen käytettiin GaAs:a.

Näytteiden fotoluminesenssia mitattiin Optoelektroniikan laboratorion luminesenssilaitteistolla. Saarekkeet luminoivat 1,00-1,15 eV:n alueella. Spektrin maksimikohta riippui saarekkeiden koosta. Kastumiskerros luminoi hyvin heikosti 1,3 eV:n ympäristössä.

Yksikerroksisen rakenteen luminesenssin suhteelliselle intensiteetille saatiin vertailuluku 65. Puoliarvonleveydelle mitattiin arvo 66,5 meV.

Kaksikerroksisten rakenteiden optisia ominaisuuksia tutkittiin $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ -saarekekerrosten välissä olevan GaAs-välikerroksen paksuuden ja saarekekerrosten nimellisen kerrospaksuuden funktiona. GaAs-välikerroksen ollessa suuri (40 nm) kerrosten välillä ei havaittu kytkeytymistä. Välikerrosta pienennettäessä kytkeytymisen vaikutukset havaittiin kytkeytyneen energiatilan pienentymisenä. Kun välikerros oli 4 - 16 nm, eli suunnilleen yhtäsuuri tai pienempi kuin saarekkeiden korkeus, havaittiin eri saarekekerrosten pienten yksittäisten saarekkeiden muodostavan yhdessä suurempia saarekkeita, joiden luminesenssiipikit havaittiin mitatuissa spektreissä.

Tutkittaessa nimellisen kerrospaksuuden vaikutusta luminesenssiin huomattiin, että saarekkeita muodostui jännityksen takia myös ylempään saarekekerrokseen, vaikka ylemmän kerroksen nimellinen kerrospaksuus oli alle saarekkeiden muodostumisen kriittisen paksuuden.

Parhaiten luminoivan kaksikerroksisen rakenteen saarekekerrosten välissä oli 7 nm:n paksuinen GaAs-peittokerros (näyte C). Intensiteetin vertailuluvuksi saatiin 100. Parhaaksi kaksikerrosrakenteiden puoliarvonleveydeksi mitattiin 45 meV näytteestä F, jossa GaAs-kerroksen paksuus oli 16 nm.

Paras kolmikerroksisesta näytteestä mitattu integroitu intensiteetti saatiin näytteestä O, jossa alimman, keskimmäisen ja ylimmän saarekekerroksen nimelliset paksuudet olivat 5, 5 ja 4 atomikerrosta. Intensiteetin vertailuluvuksi saatiin 181. Suurin piikin huipun intensiteetti mitattiin näytteestä S, jossa saarekekerrosten nimelliset kerrospaksuudet olivat 5, 4 ja 3 atomikerrosta. Lämpötilasarjassa havaittiin näytteen O luminesenssin intensiteetin putoavan noin viidenteensadanteen osaan lämpötilan noustessa 13 K:stä huoneenlämpötilaan.

Pienin kolmikerroksisesta rakenteesta mitattu puoliarvonleveys oli 36 meV. Tämä mitattiin näytteestä N, jossa saarekekerrosten nimelliset paksuudet olivat kaikissa kerroksissa 5 atomikerrosta.

Yhteenvetona voidaan todeta, että luminesenssin intensiteetin havaittiin kasvavan ja piikkien puoliarvonleveyksien kapenevan pinottaessa kerroksia päällekkäin. Laseria ajatellen nämä ovat hyviä tuloksia. Arvailujen varaan jää, kasvaako luminesenssin intensiteetti samassa suhteessa pinottaessa vielä useampia saarekekerroksia päällekkäin. Tulevaisuus näyttää, antaako jännityksen kasvaminen rakenteessa mahdollisesti ylärajan pinottujen kerrosten lukumäärälle.

7. Lähdeluettelo

1. J. Sinkkonen, *Puolijohdeteknologian perusteet*, Teknillinen korkeakoulu, Reports in Electron Physics, 1996/11, 297 s.
2. P. Bhattacharya: *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Prentice Hall International, 1994, s. 5.
3. Y. Arakawa ja H. Sakaki, *Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current*, Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 939-941.
4. J. Ahopelto, *Fabrication of Mesoscopic Semiconductor Structures*, Acta Polytechnica Scandinavica, Applied Physics Series No. 201, 1995, s. 10.
5. O. Madelung, *Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds*, Data in Science and Technology, Springer-Verlag, 1991, s.154.
6. M. Sopanen, *Self-organized growth and optical spectroscopy of semiconductor nanostructures*, Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto, 1997, s. 5, 13.
7. Ming-Fu Li, *Modern semiconductor quantum physics*, World Scientific Publishing Co., 1994, s. 406-407.
8. J. Singh: *Semiconductor Optoelectronics, Physics and Technology*, McGraw-Hill, 1995, s. 31, 90-95.
9. W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M.-E. Pistol, L. Samuelson ja L. Wallenberg, *In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanov growth mode*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol. 33 (1996) 423-471.

10. J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida ja Y. Arakawa, *Area Density Control of Quantum-Size InGaAs/Ga(Al)As Dots by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Japanese Journal of Applied Physics **33** (1994) 1634-1637.
11. T. Koljonen, *Antimoniyhdisteiden kerroskasvatus*, Lisensiaatintyö, Teknillinen korkeakoulu, Sähkötekniikan osasto, 1994, ss. 34-54.
12. G. B. Stringfellow, *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*, Academic Press Inc., 1989, 398 s.
13. J. Haigh ja S. O'Brien, *The mechanism of the growth of InP by MOVCD: an investigation of the pyrolyses of some group III metal-organics*, Journal of Crystal Growth **67** (1984) 75-78.
14. C. A. Larsen, N. I. Buchan, S. H. Li ja G. B. Stringfellow, *Decomposition mechanisms of tertiarbutylarsine*, Journal of Crystal Growth **94** (1989) 663-672.
15. C. A. Larsen, S. H. Li, N. I. Buchan ja G. B. Stringfellow, *Mechanisms of GaAs growth using tertiarbutylarsine and trimethylgallium*, Journal of Crystal Growth **94** (1989) 673-682.
16. M. Sopanen, *ALE-menetelmällä valmistettujen kadmiumtelluridihutkalvojen fotoluminesenssi*, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan laitos, 1991, s. 17-25.
17. K. Hjelt, *Puolijohteiden fotoluminesenssi*, Lisensiaatintyö, Teknillinen korkeakoulu, Sähkötekniikan osasto, 1995, s. 5-9.
18. T. Korkala, *In(Ga)As/GaAs-saarekkeiden valmistus ja peittäminen MOVPE-tekniikalla*, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto, 1998, 57 s.

19. S. Söderholm, *Peitettyjen InGaAs-saarekkeiden fotoluminesenssi*, Erikoistyö, Teknillinen korkeakoulu, Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto, 1998, 24 s.
20. F. Heinrichsdorff, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, F. Bertram, J. Christen, A. Kosogov ja P. Werner, *Self organization phenomena of InGaAs/GaAs quantum dots grown by metalorganic chemical vapour deposition*, Journal of Crystal Growth **170** (1997) 568-573.
21. M. Miller, J. Malm, M.-E. Pistol, S. Jeppesen, B. Kowalski, K. Georgsson ja L. Samuelson, *Stacking InAs islands and GaAs layers: Strongly modulated one-dimensional electronic systems*, Japanese Journal of Applied Physics **80** (1996) 3360-3364.
22. M. K. Zundel, P. Specht, K. Eberl, N. Y. Jin-Phillipp ja F. Phillipp, *Structural and optical properties of vertically aligned InP quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2972-2974.
23. M. V. Maksimov, Yu. M. Shernyakov, S. V. Zaitsev, N. Yu. Gordeev, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, A. O. Kosogov, A. V. Sakharov, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, A. F. Tsatsul'nikov, Zh. I. Alferov, J. Böhrer ja D. Bimberg, *Optical properties of vertically coupled InGaAs quantum dots in a GaAs matrix*, Semiconductors **31** (1997) 571-574.
24. I. V. Kochnev, N. N. Ledentsov, M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, A. V. Sakharov, B. V. Volovik, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, D. Bimberg, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner ja U. Gösele, *Growth and Characterization of Coherent Quantum Dots Grown by Single- and Multi-Cycle Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*, Japanese Journal of Applied Physics **36** (1997) 4107-4110.
25. N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, I. V. Kochnev, M. V. Maximov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner ja U.

- Gösele, *Formation of coherent superdots using metal-organic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1095-1097.
26. F. Heinrichsdorff, M.-H. Mao, N. Kirstaedter, A. Krost, D. Bimberg, A. O. Kosogov ja P. Werner, *Room-temperature continuous-wave lasing from stacked InAs/GaAs quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 22-24.
 27. A. A. Darhuber, V. Holy, J. Stangl, G. Bauer, A. Krost, F. Heinrichsdorff, M. Grundmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, A. O. Kosogov ja P. Werner, *Lateral and vertical ordering in multilayered self-organized InGaAs quantum dots studied by high resolution x-ray diffraction*, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 955-957.
 28. F. Heinrichsdorff, A. Krost, N. Kirstaedter, M.-H. Mao, M. Grundmann, D. Bimberg, A. O. Kosogov ja P. Werner, *InAs/GaAs Quantum Dots Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, Japanese Journal of Applied Physics **36** (1997) 4129-4133.
 29. Y. Sugiyama, Y. Nakata, T. Futatsugi, M. Sugawara, Y. Awano ja N. Yokoyama, *Narrow Photoluminescence Line Width of Closely Stacked InAs Self-Assembled Quantum Dot Structures*, Japanese Journal of Applied Physics **36** (1997) 158-161.
 30. K. Hjelt, M. Juvonen, T. Tuomi, S. Nenonen, E. E. Eissler ja M. Bavdaz, *Photoluminescence of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals Grown by High-Pressure Bridgman Technique*, phys. stat. sol. **162** (1997) 747-763.